

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-165883
(43)Date of publication of application : 10.06.2003

(51)Int.CI.

C08L 33/02
A61F 13/00
A61F 13/14
A61F 13/15
A61F 13/49
A61F 13/53
C08K 5/00
C08L101/00

(21)Application number : 2002-270375

(71)Applicant : SAN-DIA POLYMER LTD

(22)Date of filing : 17.09.2002

(72)Inventor : HOSOYA KAZUMASA
SATAKE SOICHI

(30)Priority

Priority number : 2001284117 Priority date : 18.09.2001 Priority country : JP

(54) WATER-ABSORBING POLYMER AND ABSORBING ARTICLE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water-absorbing polymer well balanced in dryness and water-absorbing performance under pressure.

SOLUTION: This water-absorbing polymer comprises (A) a crosslinked polymer containing a (meth)acrylic acid (salt) as a main component and having ≤ 1.8 fractal order and (B) a surface modifier. It is preferable that the component B is a binding group capable of chemically bonding to the crosslinked polymer (A) and the surface tension of the component B is 10–30 dyne/cm and the component B is an organic compound (B1) having a hydrocarbon group which may have fluorine atom or a silicone compound (B2). This absorbing article is obtained by using the water-absorbing polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-165883

(P2003-165883A)

(43)公開日 平成15年6月10日 (2003.6.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード(参考)
C 0 8 L 33/02		C 0 8 L 33/02	3 B 0 2 9
A 6 1 F 13/00	3 5 1	A 6 1 F 13/00	3 5 1 Z 4 C 0 0 3
13/14		13/14	A 4 J 0 0 2
13/15		C 0 8 K 5/00	
13/49		C 0 8 L 101/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 22 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-270375(P2002-270375)

(22)出願日 平成14年9月17日 (2002.9.17)

(31)優先権主張番号 特願2001-284117(P2001-284117)

(32)優先日 平成13年9月18日 (2001.9.18)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 301023009

サンダイヤポリマー株式会社

東京都中央区日本橋本町一丁目5番6号

(72)発明者 細谷 和正

東京都中央区日本橋本町一丁目5番6号

サンダイヤポリマー株式会社内

(72)発明者 佐竹 宗一

東京都中央区日本橋本町一丁目5番6号

サンダイヤポリマー株式会社内

(74)代理人 100112438

弁理士 櫻井 健一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 吸水性重合体とこれを用いてなる吸水性物品

(57)【要約】

【課題】ドライネスと加圧下吸水性能とのバランスを図ること、すなわち、加圧下吸水性能及びドライネスに優れた吸水性重合体を提供することを目的とする。

【解決手段】(メタ)アクリル酸(塩)を主構成単位としてなり、フラクタル次数が1.8以下である架橋重合体(A)と表面改質剤(B)とからなることを特徴とする吸水性重合体を用いる。(B)が、架橋重合体(A)と化学結合し得る結合基を有し、且つ(B)の表面張力が10~30ダイン/cmであることが好ましく、また(B)がフッ素原子を含有してもよい炭化水素基を有する有機化合物(B1)又はシリコーン化合物(B2)であることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(メタ)アクリル酸(塩)を主構成単位としてなりフラクタル次数が1.8以下である架橋重合体(A)と、表面改質剤(B)とからなることを特徴とする吸水性重合体。

【請求項2】表面改質剤(B)が、架橋重合体(A)と化学結合し得る結合基を有し、且つ(B)の表面張力が10～30ダイン/cmである請求項1記載の吸水性重合体。

【請求項3】表面改質剤(B)がフッ素原子を含有してもよい炭化水素基を有する有機化合物(B1)又はシリコーン化合物(B2)である請求項1又は2記載の吸水性重合体。

【請求項4】請求項1～3のいずれか記載の吸水性重合体を用いてなる吸水性物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は吸水性重合体とこれを用いてなる吸水性物品に関する。さらに詳しくは優れた吸水性能を発揮する吸水性重合体とこれを用いてなる吸水性物品に関する。

【0002】

【従来の技術】吸水性樹脂の吸水能力を高めれば高める程、吸水性樹脂の水との親和力が強くなるため、吸水性樹脂粒子が水と接触した時に、接触部分でゲルを生じて水の吸水性樹脂粒子全体への均一な浸透が妨げられるという問題があった。この問題を解決するため、吸水能力を高めた吸水性樹脂のドライネスを改善させる提案がされており、例えば、①～③の吸水性樹脂粒子等が知られている。

【0003】①平均粒子径が0.05ミクロン以下であり、比表面積が50m²/g以上の微粉末状の疎水性シリカを混合してなる吸水性樹脂粒子(特許文献1)。

②含水二酸化ケイ素(ホワイトカーボン、カオリン、クレーなど)、含水酸化アルミニウム、含水酸化チタン等の無機粉末を添加してなる吸水性樹脂粒子(特許文献2)。

③ステアリン酸と無機粉末とを混合し、ステアリン酸で表面を被覆してなる吸水性樹脂粒子(特許文献3)。

【0004】

【特許文献1】特開昭56-133028号公報

【特許文献2】特開昭59-80459号公報

【特許文献3】特開昭63-105064号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記①では、疎水性シリカの添加によりドライネスは改良できるものの、疎水性シリカで樹脂粒子の表面が覆われるため、加圧下吸水性能が低下する問題がある。さらに微粉末状のシリカを混合しているため、吸水性樹脂及び吸水体製造時に多量の粉塵が発生するなどの問題点がある。ま

た、上記②では、無機粉末が疎水性ではない場合(疎水性の無機粉末の場合は①と同様の問題点がある。)は、加圧下吸水性能の低下はあまり起らないものの、ドライネスが不十分であり、更に無機粉末が微粉状であるため上記①と同様多量の発塵が起るとの問題点がある。また、上記③では、ドライネスが十分でなく、且つ、高融点有機化合物やステアリン酸が吸水性樹脂粒子の吸水性を阻害するため、加圧下吸水性能を低下させる問題点がある。以上のように、いずれの場合もドライネスと加圧下吸水性能とのバランスを図るのが困難であった。すなわち、本発明は加圧下吸水性能及びドライネスに優れた吸水性重合体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の吸水性重合体を用いることにより加圧下吸水性能及びドライネスに優れることを見いだし本発明に到達した。すなわち、本発明は、(メタ)アクリル酸(塩)を主構成単位としてなりフラクタル次数が1.80以下である架橋重合体(A)と、表面改質剤(B)とからなることを特徴とする吸水性重合体及びこれを用いてなる吸水性物品である。

【0007】

【発明の実施の形態】(メタ)アクリル酸(塩)としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸塩及びメタクリル酸塩を意味する。アクリル酸塩及びメタクリル酸塩としては、アクリル酸又はメタクリル酸のアルカリ金属(例えば、リチウム、カリウム及びナトリウム等)塩、アルカリ土類金属(例えば、マグネシウム及びカルシウム等)塩及びアンモニウム塩等が用いられる。これらのうち、アルカリ金属塩が好ましく、さらに好ましくはナトリウム塩、リチウム塩及びカリウム塩、特に好ましくはナトリウム塩及びリチウム塩、最も好ましくはナトリウム塩である。

【0008】架橋重合体(A)は(メタ)アクリル酸(塩)を主構成単位としてなるものであれば、(メタ)アクリル酸(塩)と共に重合可能なその他のビニルモノマーとを共重合することができる。共重合可能なその他のビニルモノマーとしては、共重合性单量体(親水性ビニルモノマー及び疎水性ビニルモノマー)及び架橋性单量体等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0009】親水性ビニルモノマーとしては特に限定はないが、少なくとも1個の水溶性基を有するビニルモノマー等が使用できる。水溶性基としては、例えば、カルボキシル(塩)基(-CO₂M)、(ポリ)オキシエチレン基{-(CH₂CH₂O)_n-H}、スルホ(塩)基(-SO₃M)、スルホン酸エステル(塩)からなる基(-OSO₃M)、ホスホノ(塩)基(-PO(O₂M)₂)、水酸基(-OH)、アミノ基(-NR₂)、ア

ミドからなる基 ($-CONR_2$)、第1級アンモニオ基 ($-N^+H_3$)、第2級アンモニオ基 ($-N^+RH_2$)、第3級アンモニオ基 ($-N^+R_2H$) 及び第4級アンモニウム塩からなる基 ($-NR_3X$) (第4級アンモニオ基: $-N^+R_3$) 等が挙げられる。なお、Mは、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムを表し、Rは水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~4の炭化水素基を表し、Xは対イオン (例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、硫酸イオン、メトサルフェート、硝酸イオン、過塩素酸イオン、硫酸水素イオン、バラトルエンスルホン酸イオン、シウ酸イオン、酢酸イオン、リンゴ酸イオン、クエン酸イオン及び酒石酸イオン等)、nは1~30の整数を表す。

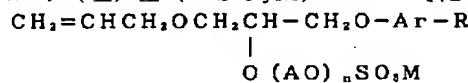
【0010】親水性ビニルモノマーとしては、例えば、以下の(i)アニオン性ビニルモノマー、(ii)非イオン性ビニルモノマー及び(iii)カチオン性ビニルモノマー等が用いられる。

(i) アニオン性ビニルモノマー

(i-1) カルボキシル (塩) 基 ($-CO_2M$) を有するモノマー

炭素数4~30のモノマー等が使用でき、例えば、不飽和モノカルボン酸 (例えば、クロトン酸及び桂皮酸等)；不飽和ジカルボン酸 (例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸及びイタコン酸等)；及び前記不飽和ジカルボン酸のモノアルキル (炭素数1~8) エステル (例えば、マレイン酸モノブチルエステル、フマル酸モノブチルエステル、マレイン酸のエチルカルビトールモノエステル、フマル酸のエチルカルビトールモノエステル、シトラコン酸モノブチルエステル、イタコン酸グリコールモノエステル等) 等が挙げられる。

【0011】(i-2) スルホ (塩) 基 ($-SO_3M$) *



* を有するビニルモノマー

炭素数2~30のモノマー等が使用でき、例えば、脂肪族ビニルスルホン酸又は芳香族ビニルスルホン酸 (例えば、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸及び α -メチルスチレンスルホン酸等)；(メタ)アクリルアルキルスルホン酸 ((メタ)アクリロキシプロビルスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロビルスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2-ジメチルエタンスルホン酸、3-(メタ)アクリロキシエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び3-(メタ)アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸等)；及びアルキル (炭素数3~18) (メタ)アリルスルホコハク酸エステル等が挙げられる。

【0012】(i-3) スルホン酸エステル (塩) からなる基 ($-OSO_3M$) を有するビニルモノマー

ヒドロキシアルキル (炭素数2~6) (メタ)アクリレートの硫酸エステル化物 ((メタ)アクリロイルオキシアルキルスルフェート) [例えば、ヒドロキシエチル

(メタ)アクリレートの硫酸エステル化物 ((メタ)アクリロイルオキシエチルスルフェート) 等]；ポリ (重合度n=2~30) オキシアルキレン (アルキレン基の炭素数は2~4であり、重合形態は単独又はランダム及び/若しくはブロック) モノ (メタ)アクリレートの硫酸エステル化物 [例えば、ポリ (n=5~15) オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステル化物等]；及び一般式(1)、(2)又は(3)で示される化合物等が挙げられる。

30 【0013】

* 【化1】

(1)

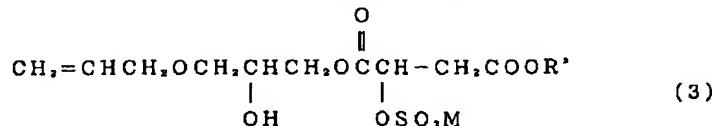
【0014】



(2)

【0015】

★ ★ 【化3】



(3)

【0016】一般式(1)~(3)中、Rは水素原子又は炭素数1~15のアルキル基を表す。R'は水素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~15のアルキル基、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムを表す。AOは炭素数2~4のオキシアルキレン基を示し、nが2以上の場合、2以上のAOは同一

でも異なっていてもよく、異なる場合はランダムでもブロックでもまたその混合でもよい。Arはベンゼン環を表し、Mは、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムを表す。nは1~50の整数を表す。

50 【0017】(i-4) ホスホ (塩) 基 ($-PO(O$

M)) を有するビニルモノマー

(メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキル (炭素数2～6) の磷酸モノエステル { (メタ) アクリロイルオキシアルキル (アルキルの炭素数2～6) ホスフェート } [例えば、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチルのモノホスフェート { (メタ) アクリロイルオキシエチルホスフェート } 等]、(メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキル (炭素数2～6) の磷酸ジエステル [例えばフェニル-2-アクリロイルキシエチルホスフェート等] 及び (メタ) アクリル酸アルキル (アルキルの炭素数2～6) ホスホン酸 [例えば、2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸等] 等が挙げられる。

【0018】(i-5) 上記(i-1)～(i-4)の塩を有するビニルモノマー

アルカリ金属塩 (ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩 (カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アンモニウム塩 [アンモニウム塩、テトラアルキル (アルキルの炭素数1～8) アンモニウム塩 (例えばテトラメチルアンモニウム塩、トリメチルエチルアンモニウム塩、テトラオクチルアンモニウム塩等) 等]、有機アミン塩 [炭素数2～8のアルカノールアミン塩 (例えば、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、テトラエタノールアンモニウム塩等)、ポリアルキレン (アルキレンの炭素数1～8) ポリアミン (アミノ基数2～10) (例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等) 若しくはその誘導体 [炭素数1～8のアルキル化物、炭素数2～12のアルキレンオキサイド付加物 (1～30モル) 等]、炭素数1～4の低級アルキルアミン等] 等の塩を上記のビニルモノマーに対応して有するビニルモノマー等が挙げられる。

【0019】(i i) 非イオン性モノマー

(i i-1) 水酸基 (-OH) を有するビニルモノマーモノエチレン性不飽和アルコール [例えば、(メタ) アリルアルコール及び (メタ) プロペニルアルコール等]；及び2価～6価又はそれ以上のポリオール (例えば、炭素数2～20のアルキレングリコール、グリセリン、ポリアルキレン (炭素数2～4) グリコール (分子量106～2000) 等) のモノエチレン性不飽和カルボン酸エステル又はモノエチレン性不飽和エーテル [例えば、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、トリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリ-オキシエチレン-オキシプロピレン (ランダム及び/又はブロック) グリコールモノ (メタ) アリルエーテル (末端の水酸基はエーテル化又はエステル化されていてもよい) 等] 等が挙げられる。

【0020】(i i-2) (ポリ) オキシエチレン基 {-(CH₂CH₂O)_n-H} を有するビニルモノマー n=1～30の (ポリ) オキシエチレン基有するビニル

モノマー等が使用でき、2-ヒドロキシル (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ヘキサエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、デカエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (重合度16) モノ (メタ) アクリレート、マレイン酸ジ (ヒドロキシエチルオキシエチル) エステル及びヘキサエチレングリコールモノ (メタ) プロペニルエーテル等が挙げられる。

【0021】(i i-2) アミドからなる基 (-CONR₂) を有するビニルモノマー

(メタ) アクリルアミド、N-アルキル (炭素数1～8) (メタ) アクリルアミド [例えば、N-メチルアクリルアミド等]、N, N-ジアルキル (炭素数1～8) アクリルアミド [例えば、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジ-*n*-又は*i*-ブロピルアクリルアミド等]、N-ヒドロキシアルキル (炭素数1～8) (メタ) アクリルアミド [例えば、N-メチロール (メタ)

20 アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド等]；N, N-ジヒドロキシアルキル (炭素数1～8) (メタ) アクリルアミド [例えば、N, N-ジヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド等] 及びビニルラクタム [例えば、N-ビニルビロリドン等] 等が挙げられる。

【0022】(i i-3) アミノ基 (-NR₂) を有するビニルモノマー

モノエチレン性不飽和モノ-又はジカルボン酸のアミノ基含有エステル、例えばジアルキル (炭素数1～8)

30 アミノアルキル (炭素数2～10) (メタ) アクリレート、ジヒドロキシアルキル (炭素数1～8) アミノアルキル (炭素数2～10) (メタ) アクリレート及びモルホリノアルキル (炭素数1～8) (メタ) アクリレート等 [例えば、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノ (メタ) アクリレート、ジ (ヒドロキシエチル) アミノエチル (メタ) アクリレート、モルホリノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチルフマレート等]；モノエチレン性不飽和モノ-又はジカルボン酸のアミノ基含有アミド、例えばジアルキル (炭素数1～8) アミノアルキル (炭素数2～10) (メタ) アクリルアミド等 [例えば、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド等]；複素環式ビニル化合物 [例えば、2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン等のビニルビリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルビロリドン等]；及びジアリルアミン等が挙げられる。

【0023】(i i i) カチオン性ビニルモノマー (i i i-1) 第1級アンモニオ基 (-N⁺H₃)、第2級アンモニオ基 (-N⁺RH₂) 又は第3級アンモニオ基

($-N^+R_2H$) を有するビニルモノマー (i i - 3) をプロトン酸 (例えば、フッ化水素酸、塩酸、臭素酸、硫酸、硫酸水素ナトリウム、硝酸、過塩素酸、メチル硫酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸、酢酸、リンゴ酸、クエン酸及び酒石酸等) で中和したもの (例えば、ジアルキル (炭素数 1~8) アミノアルキル (炭素数 2~10) (メタ) アクリレート・プロトン酸塩、ジヒドロキシアルキル (炭素数 1~8) アミノアルキル (炭素数 2~10) (メタ) アクリレート・プロトン酸塩、モルホリノアルキル (炭素数 1~8) (メタ) アクリレート・プロトン酸塩等 [例えば、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート・塩酸塩、ジエチルアミノ (メタ) アクリレート臭素酸塩、ジ (ヒドロキシエチル) アミノエチル (メタ) アクリレート・過塩素酸塩、モルホリノエチル (メタ) アクリレート・酢酸塩、ジメチルアミノエチルフマレート・酒石酸塩等] ; ジアルキル (炭素数 1~8) アミノアルキル (炭素数 2~10) (メタ) アクリルアミド・プロトン酸塩等 [例えば、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド・硫酸塩、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド・シュウ酸塩等] ; 2-ビニルビリジン・フッ化水素酸塩、4-ビニルビリジン・塩酸塩、N-ビニルイミダゾール・硝酸塩、N-ビニルビロリドン・メチル硫酸塩等] ; 及びジアルリアルミン・塩酸塩等が挙げられる。

【0024】(i i i - 2) 第4級アンモニウム塩からなる基 ($-NR_3X$) (第4級アンモニオ基: $-N^+R_3$) を有するビニルモノマー

(i i - 3) 又は (i i i - 1) を炭素数 1~8 のアルキル化剤 (例えばメチルクロライド、エチルブロマイド、ジメチル硫酸、エチレンオキシド、ベンジルクロライド及びジメチルカルボネート等の4級化剤) を用いて4級化したもの (例えば、トリメチルアミノエチル (メタ) アクリレート・クロライド、メチルジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート・メトサルフェート、トリメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド・クロライド、ジエチルベンジルアミノエチル (メタ) アクリルアミド・クロライド) 等が挙げられる。

【0025】疎水性ビニルモノマーとしては、(i v) 炭素数 8~30 の芳香族エチレン性モノマー、(v) 炭素数 2~20 の脂肪族エチレン性モノマー、(v i) 炭素数 5~15 の脂環式エチレン性モノマー及び (v i i) (メタ) アクリル酸アルキルエステル (アルキル基の炭素数 4~50) 等が使用できる。 (i v) 芳香族エチレン性モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ヒドロキシスチレン、ビニルナフタレン及びジクロロスチレン等が挙げられる。 (v) 脂肪族エチレン性モノマーとしては、アルケン [エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ベンテン、ヘブテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン及びオクタデセン等] 及びアルカジエン [ブタジエン及びイソブ

レン等] 等が挙げられる。 (v i) 脂環式エチレン性モノマーとしては、モノエチレン性不飽和モノマー [ビネン、リモネン及びインデン等] 及びポリエチレン性ビニル重合性モノマー [シクロペニタジエン、ビシクロペニタジエン及びエチリデンノルボルネン等] 等が挙げられる。 (v i i) (メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、n-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ヘキサデシル (メタ) アクリレート、ヘプタデシル (メタ) アクリレート及びエイコシル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0026】これらの共重合单量体は、1種又は2種以上を使用してもよい。これらのうち、親水性ビニルモノマーが好ましく、さらに好ましくは (i) アニオン性ビニルモノマー及び (i i) 非イオン性ビニルモノマー、特に好ましくは (i - 1) カルボキシル (塩) 基 ($-CO_2M$) を有するモノマー、(i - 2) スルホ (塩) 基 ($-SO_3M$) を有するビニルモノマー及び (i i - 2) アミドからなる基 ($-CONR_2$) を有するビニルモノマー、さらに特に好ましくは (i i - 2) アミドからなる基 ($-CONR_2$) を有するビニルモノマー、最も好ましくは (メタ) アクリルアミドである。

【0027】共重合单量体を使用する場合、共重合单量体単位の含有量 (重量%) は、(メタ) アクリル酸 (塩) 単位の重量に基づいて、0.001~10 が好ましく、さらに好ましくは 0.05~7、特に好ましくは 0.03~5、最も好ましくは 0.01~3 である。すなわち、この場合、共重合单量体単位の含有量 (重量%) は、(メタ) アクリル酸 (塩) 単位の重量に基づいて、0.001 以上が好ましく、さらに好ましくは 0.05 以上、特に好ましくは 0.03 以上、最も好ましくは 0.01 以上であり、また 10 以下が好ましく、さらに好ましくは 7 以下、特に好ましくは 5 以下、最も好ましくは 3 以下である。

【0028】架橋性单量体としては、例えば、エチレン性不飽和基を 2 個以上有する架橋剤、エチレン性不飽和基と反応性官能基とを有する架橋剤及び反応性官能基を 2 個以上有する架橋剤等が使用できる。エチレン性不飽和基とは、炭素原子間の 2 重結合構造を意味し、ビニル、(メタ) アクリロイル、アリル及びプロペニル等が用いられる。反応性官能基とはカルボキシル基と反応し得る官能基を意味し、グリシジル、イソシアナト、N-メチロール及び水酸基等が用いられる。

【0029】エチレン性不飽和基を 2 個以上有する架橋剤としては、例えば、N, N' - メチレンビス (メタ) アクリルアミド、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、グリセリン (ジ又はトリ) アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジグリセリン (ジ、トリ又

はテトラ) (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトル(ジ、トリ又はテトラ) (メタ) アクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリロキシエタン、ペンタエリスリトル(ジ、トリ又はテトラ) アリルエーテル、ジビニルベンゼン、ジアリルオキシベンゼン、ジブロベニルオキシベンゼン、トリアリルオキシベンゼン及びジアリルベンゼン等が挙げられる。

【0030】エチレン性不飽和基と反応性基とを有する架橋剤としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテル及びN-メチロール(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0031】反応性官能基を2個以上有する架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリメチロールプロパン、ポリエチレンイミン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン(ジ又はトリ)グリシジルエーテル等が挙げられる。

【0032】これらの架橋剤は1種又は2種類以上を併用してもよい。これらのうち、エチレン性不飽和基を2個以上有する架橋剤が好ましく、さらに好ましくはN、N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリン(ジ又はトリ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジグリセリン(ジ、トリ又はテトラ) (メタ)アクリレート、ペンタエリスリトル(ジ、トリ又はテトラ) (メタ)アクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリロキシエタン、ペンタエリスリトル(ジ、トリ又はテトラ) アリルエーテル、ジビニルベンゼン、ジアリルオキシベンゼン、ジブロベニルオキシベンゼン、トリアリルオキシベンゼン及びジアリルベンゼン、特に好ましくはN、N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラアリロキシエタン、ペンタエリスリトルアリルエーテル及びトリアリルアミンである。

【0033】架橋性単量体を使用する場合、架橋性単量体単位の含有量(重量%)は、(メタ)アクリル酸(塩)単位の重量に基づいて、0.001~1.0が好ましく、さらに好ましくは0.005~5、特に好ましくは0.007~1、最も好ましくは0.01~1である。すなわち、この場合、架橋性単量体単位の含有量(重量%)は、(メタ)アクリル酸(塩)単位の重量に

基づいて、0.001以上が好ましく、さらに好ましくは0.005以上、特に好ましくは0.007以上、最も好ましくは0.01以上であり、また1.0以下が好ましく、さらに好ましくは5以下、特に好ましくは1以下、最も好ましくは1以下である。

【0034】架橋重合体(A)のフラクタル次数は、1.8以下であり、好ましくは1.8~0.1、さらに好ましくは1.8~1.0、特に好ましくは1.8~1.2、さらに特に好ましくは1.8~1.4、最も好ましくは1.8~1.6である。フラクタル次数がこの範囲であると粒径を小さくすることなく表面積のみを大きくすることができるので好ましい。

【0035】フラクタル次数とは、粒子の形状を表す指標の一つであり、粒子表面の凹凸の程度を表す。フラクタル次数が小さいことは粒子の表面凹凸が多く、比表面積が大きいことを意味する。一方、樹脂粒子が表面に凹凸の全くない真球であればフラクタル次数は2となる。吸水性重合体の吸水速度を大きくするには比表面積を大きくすることが有効である。比表面積は、粒子径を小さくしたり、表面の凹凸を大きくすることにより増加させることができる。しかし、吸水性重合体の粒子径はその用途により規制されるところが大きく、そのうえ、粒子径を小さくすると粒子同士の接着性が増し吸水性重合体全体への浸透性が損なわれるため、粒子径を小さくして比表面積を増加させるには限界があり、表面の凹凸を多くすることにより比表面積を増加させるのが望ましい。

【0036】フラクタル次数は、次のようにして決定する。架橋重合体(A)粒子の走査型電子顕微鏡写真を、20、40、80、150及び300倍の各倍率で撮影する。これらの各写真について粒子輪郭長及び粒子投影面積を求める。粒子輪郭長の常用対数をX軸、粒子投影面積の常用対数をY軸とするX-Y座標に各写真から求めた点をプロットし、その点を通る直線を最小二乗法によりもとめる。最小二乗法で引いた直線の傾きをフラクタル次数とし、ランダムに採取した粒子5個についての平均値をフルクタル次数とする。

【0037】架橋重合体(A)は、例えば、疎水性有機溶媒に、攪拌下、(メタ)アクリル酸(塩)、並びに必要により、共重合可能なその他のビニルモノマー、重合開始剤、連鎖移動剤及び/又はグラフト基材を連続的に供給して、逆相懸濁重合させることにより製造することができる(特開平13-2935号公報等)。疎水性有機溶媒としては、水に対して難溶解性の有機溶剤であれば從来から公知のもの等が使用でき、例えば、炭素数5~18の炭化水素(ベンタン、シクロヘキサン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、トルエン、キシレン及びオクタデカン)等が挙げられる。疎水性有機溶媒を使用する場合、この使用量は水の重量に基づいて、50~1000重量%が好ましく、さらに好ましくは100~600重量%、特に好ましくは200~400重量%で

ある。すなわち、この場合、疎水性有機溶剤の使用量（重量%）は、水の重量に基づいて、50以上が好ましく、さらに好ましくは100以上、特に好ましくは200以上であり、また1000以下が好ましく、さらに好ましくは600以下、特に好ましくは400以下である。なお、水としては、イオン交換水が好ましい。

【0038】重合開始剤としては特に限定はなく從来公知のもの等が使用でき、例えば、アゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤及び有機ハロゲン化合物開始剤等が使用できる。アゾ系開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸及びその塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド並びに2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオニアミド等が挙げられる。過酸化物系開始剤としては、無機過酸化物〔例えば、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム及び過硫酸ナトリウム等〕、有機過酸化物〔例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルバーオキサイド、クメンヒドロバーオキサイド、コハク酸バーオキサイド及びジ(2-エトキシエチル)バーオキシジカーボネート等〕等が挙げられる。レドックス系開始剤としては、例えば、アルカリ金属の亜硫酸塩若しくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、塩化第2鉄、硫酸第2鉄及び/又はアスコルビン酸等の還元剤と、アルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化水素及び/又は有機過酸化物等の酸化剤との組合せよりなるもの等が挙げられる。有機ハロゲン化合物開始剤としては、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アルキルフェニルケトン、ハロゲン化アルキルカルボン酸及びハロゲン化アルキルカルボン酸アルキルエステルからなる群から選ばれるハロゲン数1~10又はそれ以上、炭素数1~15又はそれ以上の有機ハロゲン化合物等が用いられ、例えば、テトラクロロメタン、トリクロロプロモメタン、トリクロロヨードメタン、ジクロロメチルフェニルケトン、1-ブロモ-1-メチルエチルカルボン酸及びアルキル基の炭素数1~8の1-ブロモ-1-メチルエチルカルボン酸アルキルエステル（例えば1-ブロモ-1-メチルエチルカルボン酸メチル、1-ブロモ-1-メチルエチルカルボン酸エチル、1-ブロモ-1-メチルエチルカルボン酸オクチル及び1-ブロモ-1-メチルエチルカルボン酸ラウリル）等が挙げられる。

【0039】これらの開始剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、アゾ系開始剤、レドックス系開始剤及びその併用が好ましい。重合開始剤を使用する場合、重合開始剤の使用量（重量%）は、全単量体〔(メタ)アクリル酸(塩)及び他のビニルモノマー〕の合計重量に基づいて、0.005~0.5が好ましく、さらに好ましくは0.007~0.4、特に好ましくは0.009~0.3である。す

なわち、この場合、重合開始剤の使用量（重量%）は、全単量体の合計重量に基づいて、0.005以上が好ましく、さらに好ましくは0.007以上、特に好ましくは0.009以上であり、また0.5以下が好ましく、さらに好ましくは0.4以下、特に好ましくは0.3以下である。

【0040】グラフト基材としては、デンプン及びセルロース等の天然糖類（ジャガイモデンプン、トウモロコシデンプン、コメデンプン等）又はその変性体（ α 化デンプン、酸化デンプン、ヒドロキシエチルセルロース、アルキルエーテルセルロース及びカルボキシアルキセルロース等）、1価アルコールのアルキレンオキサイド付加物（メタノールのエチレンオキサイド付加物、エタノールのエチレンオキサイド付加物、部散るアルコールのエチレンオキサイド付加物等。該1価アルコールの炭素数は1~5のものが好ましく、アルキレンオキサイドのアルキレン基の炭素数は2~4のものが好ましい）、ポリビニルアルコール（部分ケン化された水溶性ポリビニルアルコールが好ましく、ケン化度が50mol%~100mol%で重合度が200~1000程度の水溶性ポリビニルアルコールがさらに好ましい）、並びにポリエステル〔ポリオール（エチレングリコール、トリメチロールプロパン及びグリセリン等）のジ-又はトリ-メタクリル酸エステル、不飽和ポリエステル（前記ポリオールとマレイン酸等の不飽和脂肪酸との反応によって得られるもの等）等〕等の水溶性若しくは分散性の合成樹脂等が挙げられる。グラフト基材を使用する場合、グラフト基材の含有量（重量%）は、全単量体の合計重量に基づいて、0.1~3.0が好ましく、さらに好ましくは0.3~2.7、特に好ましくは0.5~2.0である。すなわち、この場合、グラフト基材の含有量（重量%）は、全単量体の合計重量に基づいて、0.1以上が好ましく、さらに好ましくは2.7以上、特に好ましくは重量0.5以上であり、また3.0以下が好ましく、さらに好ましくは2.7以下、特に好ましくは2.0以下である。

【0041】連鎖移動剤としては、ピロガロール、p-メトキシフェノール、没食子酸、没食子酸エステル、タンニン酸、フラボノイド類、チオ尿素等をあり、これらはそれぞれ単独で使用してもよく、2種類以上を併用しても良いとしている。連鎖移動剤を使用する場合、連鎖移動剤の添加量（重量%）は、(メタ)アクリル酸(塩)の重量に基づいて、0.001~3.0が好ましく、さらに好ましくは0.05~2.0、特に好ましくは0.1~1.0である。すなわち、この場合、連鎖移動剤の添加量（重量%）は、(メタ)アクリル酸(塩)の重量に基づいて、0.001以上が好ましく、さらに好ましくは0.05以上、特に好ましくは0.1以上であり、また3.0以下が好ましく、さらに好ましくは2.0以下、特に好ましくは1.0以下である。

【0042】逆相懸濁重合においては、従来公知の分散剤（例えば、ショ糖エステル系分散剤、リン酸エステル系分散剤、ソルビタン系分散剤）を用い、これらの1種以上の混合物の存在下に重合を行うことができる。分散剤を使用する場合、分散剤の使用量（重量%）は、疎水性有機溶媒の重量に基づいて、0.001～10が好ましく、さらに好ましくは0.005～8、特に好ましくは0.01～5である。すなわち、この場合、分散剤の使用量（重量%）は、疎水性有機溶媒の重量に基づいて、0.001以上が好ましく、さらに好ましくは0.005以上、特に好ましくは0.01以上であり、また10以下が好ましく、さらに好ましくは8以下、特に好ましくは5以下である。

【0043】逆相懸濁重合は、2段階で行うことが好ましい。2段階で行うことにより、架橋重合体（A）のフラクタル次数を1.8以下としやすい傾向がある。第1段階目の逆相懸濁重合（以下、先行懸濁重合と略する。）では、例えば、分散剤を含む疎水性有機溶媒中に、モノマー水溶液の一部を供給して懸濁重合させる。なお、モノマー水溶液とは、（メタ）アクリル酸（塩）、並びに必要によりその他のビニルモノマー、グラフト基材、重合開始剤及び／又は遮蔽移動剤を重合に必要とする全水量に溶解したものである。重合に必要な水量（重量倍）は疎水性有機溶媒に対して通常0.1～2.0、好ましくは0.3～1.3である。すなわち、水量（重量倍）は、疎水性有機溶媒に対して、通常0.1以上、好ましくは0.3以上であり、また通常2.0以下、好ましくは1.3以下である。

【0044】この懸濁重合は疎水性有機溶媒中に所定量のモノマー水溶液を供給し、次いで昇温させて重合（一括供給重合）を行わせることもできるが、重合条件下に保持されている疎水性有機溶媒中にモノマー水溶液を逐次供給しつつ懸濁重合（逐次供給重合）を行わせるのが好ましい。この先行懸濁重合に際しては、モノマー水溶液が微細な液滴（直径約1～9μm）として分散するように、モノマー水溶液の供給速度及び攪拌強度を制御することが好ましい。この先行懸濁重合に供するモノマー水溶液の濃度（重量%）は、全モノマー水溶液の重量に基づいて、0.1～40が好ましく、さらに好ましくは1～25である。

【0045】先行懸濁重合に引き続いて、第2段階目の逆相懸濁重合を行う。第2段階の懸濁重合は、先行懸濁重合に供したモノマーの重合率が少なくとも10重量%に達してから行う。そのためには、先行逆相懸濁重合におけるモノマー水溶液の供給が終了してから好ましくは3分間以上、特に好ましくは5分間以上経過してから、第2段階の逆相懸濁重合を開始するのが好ましい。なお、この時間が長いと生産性が低下する傾向があるので、長くても60分間以内が好ましく、さらに好ましくは30分間以内である。ここでいう重合率は、生成した

重合物の仕込みモノマー量に対する重量%である。すなわち、{(仕込みモノマー重量) - (残存モノマー重量)} × 100 / (仕込みモノマー重量) である。

【0046】第2段階の懸濁重合は、先行懸濁重合で生成した重合物を含む疎水性有機溶媒を重合条件下に維持し、これに残りのモノマー水溶液を逐次供給することにより行う。この第2段階目の懸濁重合におけるモノマー水溶液の供給は、第2段階目の全重合時間の少なくとも10%以上（好ましくは40%以上、特に好ましくは60%以上）の期間に亘って行う。なお、全重合時間とは、第2段階の重合開始から生成する樹脂粒子の重合度（重合率）が98重量%、好ましくは98.5重量%に達するまでの時間、又は重合操作を終了させるまでの時間のうち、いずれか短い方を意味する。全重合時間は開始剤の種類等により異なるが、通常2～8時間である。

【0047】先行逆相懸濁重合及び第2段階の逆相懸濁重合ともに、モノマー水溶液の供給は通常一定速度で連続的に行うが、所望ならば供給速度を変化させてもよい。また途中でモノマー水溶液の供給を一時中断することもできる。第2段階の懸濁重合において、供給したモノマー水溶液は、すでに疎水性有機溶媒中に存在している重合物に吸収されてこれを成長させるか、または供給したモノマー水溶液から生成した重合物がすでに存在している重合物と合体して粒子が成長するものと考えられる。従ってモノマー水溶液の供給速度及び攪拌強度は、モノマー水溶液が十分に分散されるように行うのが好ましい。通常、先行懸濁重合の攪拌状態を維持することが好ましく、さらに好ましくは先行懸濁重合において（メタ）アクリル酸（塩）及び必要により共重合可能なその他のビニルモノマーが微細な液滴（直径約1～9μm）として分散するように制御した攪拌強度を維持することである。

【0048】所望ならば、モノマー水溶液と疎水性有機溶媒の一部とを予め混合してから、重合条件下に維持されている疎水性有機溶媒中に供給してもよい。重合反応は重合開始剤にもよるが、通常は40～150°Cで行われる。高温にしそると自己架橋が盛んとなって生成する重合体の吸水性能が低下する。逆に低温になりすぎると重合に長時間を要するばかりでなく、突発的な重合を引き起こして塊状物を生成するおそれがある。好適な重合温度は60～90°Cであり、特に疎水性有機溶媒の還流条件下で行うのが好ましい。

【0049】モノマー水溶液のモノマー濃度（重量%）、すなわちモノマー水溶液の重量に対する全単量体重量の比率（全単量体の重量／モノマー水溶液の重量：重量%）としては、1.0～4.5が好ましく、さらに好ましくは1.2～4.0、特に好ましくは1.5～3.5である。すなわち、モノマー水溶液のモノマー濃度（重量%）は、1.0以上が好ましく、さらに好ましくは1.2以上、特に好ましくは1.5以上であり、また4.5以下が好まし

く、さらに好ましくは40以下、特に好ましくは35以下である。なお、全単量体とは、(メタ)アクリル酸(塩)、共重合单量体及び架橋性单量体を意味する。この範囲であると、後に水を除去する際に効率的であることに加え、自己架橋等の副反応が起らざる主鎖の分子量分布が狭くなり最終的に得られる吸水性重合体の吸水倍率がさらに大きくなる傾向にあり好ましい。

【0050】さらに、架橋重合体(A)は、必要に応じて、表面架橋剤により表面架橋処理を行うことができる。(A)の粒子の表面近傍を表面架橋剤で架橋処理すると、吸水速度がさらに向上し、かつ加圧下の吸水量もさらに大きくなるので好適である。表面架橋処理をする場合、表面架橋処理後の架橋重合体(A)と区別して説明するために、以下、表面架橋処理前の重合体を表面架橋前重合体(A')とする。

【0051】表面架橋剤としては、例えば、特開昭59-189103号公報等に記載の多価グリシジル、特開昭58-180233号公報及び特開昭61-16903号公報等に記載の多価アルコール、多価アミン、多価アジリジン及び多価イソシアネート、特開昭61-211305号公報及び特開昭61-252212号公報等に記載のシランカップリング剤、並びに特開昭51-136588号公報及び特開昭61-257235号公報等に記載の多価金属等が挙げられる。これらの表面架橋剤のうち、カルボキシル(塩)基と強い共有結合を形成して吸水速度と加圧下の吸水量の双方に優れた吸水性重合体が得られ、且つ架橋反応を比較的低い温度で行わせることが可能であるという観点から、多価グリシジル、多価アミン及びシランカップリング剤が好ましく、さらに好ましくは多価グリシジル及びシランカップリング剤、特に好ましくは多価グリシジルである。

【0052】表面架橋処理をする場合、表面架橋剤の量(重量%)は、表面架橋剤の種類、架橋させる条件、目標とする性能等により種々変化させることができるため特に限定はないが、吸水性能の観点から、表面架橋前重合体(A')の重量に基づいて、0.001~3が好ましく、さらに好ましくは0.005~2、特に好ましくは0.01~1である。すなわち、この場合、表面架橋剤の量(重量%)は、表面架橋前重合体(A')の重量に基づいて、0.001以上が好ましく、さらに好ましくは0.005以上、特に好ましくは0.01以上であり、また3以下が好ましく、さらに好ましくは2以下、特に好ましくは1以下である。

【0053】表面架橋処理は、表面架橋前重合体(A')と水とを含有する含水樹脂(WA)の乾燥前、(WA)の乾燥中及び(WA)の乾燥後のいずれの段階で行われてもよいが、目標性能に対して架橋条件の調整が容易であるという観点から、(WA)の乾燥中又は(WA)の乾燥後の段階が好ましい。また、この表面架橋処理は、表面架橋前重合体(A')が、表面改質剤

(B)で処理される前、(B)で処理されると同時又は(B)で処理された後のいずれの段階で行われてもよい。

【0054】この表面架橋処理を行う方法としては、従来公知の方法が適用でき、例えば、表面架橋剤、水及び有機溶媒からなる混合溶液を表面架橋前重合体(A')又は含水樹脂(WA)と混合し、加熱反応させる方法等が挙げられる。表面架橋処理のときに使用する水の量(重量%)は、表面架橋剤の表面架橋前重合体(A')

10 内部への浸透を適度にする観点から、表面架橋前重合体(A')の重量に基づいて、1~10が好ましく、さらに好ましくは1~8、特に好ましくは2~7である。すなわち、表面架橋処理のときに使用する水の量(重量%)は、表面架橋前重合体(A')の重量に基づいて、1以上が好ましく、特に好ましくは2以上であり、また10以下が好ましく、さらに好ましくは8以下、特に好ましくは7以下である。

【0055】表面架橋処理のときに使用する有機溶媒の種類としては、従来公知の親水性溶媒が使用可能であ

20 り、表面架橋剤の表面架橋前重合体(A')の内部への浸透度合い、表面架橋剤の反応性等を考慮し、適宜選択することができ、メタノール、ジエチレングリコール等の水に溶解しやすい親水性有機溶媒が好ましい。このような溶媒は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。有機溶媒の使用量(重量%)は、溶媒の種類により種々変化させることができるが、表面架橋前重合体(A')の重量に基づいて、1~20が好ましく、さらに好ましくは1~15、特に好ましくは1~10である。

30 【0056】また、水に対する溶媒の使用比率は任意に変化させることができ、溶媒の使用量(重量%)は、水の重量に基づいて、20~80が好ましく、さらに好ましくは25~75、特に好ましくは30~70である。すなわち、溶媒の使用量(重量%)は、水の重量に基づいて、20以上が好ましく、さらに好ましくは25以上、特に好ましくは30以上であり、また、80以下が好ましく、さらに好ましくは75以下、特に好ましくは70以下である。表面架橋処理の反応温度(°C)は、80~200が好ましく、さらに好ましくは90~180。

40 0、特に好ましくは100~160である。すなわち、表面架橋処理の反応温度(°C)は、80以上が好ましく、さらに好ましくは90以上、特に好ましくは100以上であり、また200以下が好ましく、さらに好ましくは180以下、特に好ましくは160以下である。表面架橋処理の反応時間(分)は、反応温度により変化させることができが、3~60が好ましく、さらに好ましくは4~50、特に好ましくは5~40である。すなわち、表面架橋処理の反応時間(分)は、3以上が好ましく、さらに好ましくは4以上、特に好ましくは5以上であり、また60以下が好ましく、さらに好ましくは5

0以下、特に好ましくは40以下である。表面架橋剤で表面架橋して得られる架橋重合体(A)又はこれと水とからなる含水樹脂を、これに使用したと同種の表面架橋剤又はこれと異種の表面架橋剤で追加の表面架橋を施すこともできる。

【0057】このようにして得られる架橋重合体(A)の含水ゲル状樹脂を、乾燥し、さらに必要により粉碎し粒度調整することで架橋重合体(A)の粒子を得る。乾燥する方法は、通常の方法が適用でき、例えば、80～230°Cの温度の熱風で乾燥する方法、100～230°Cに加熱されたドラムドライヤー等の使用による薄膜乾燥法、(加熱)減圧乾燥法、凍結乾燥法及び赤外線による乾燥法等が挙げられる。粉碎方法についても特に限定はなく、ハンマー式粉碎機、衝撃式粉碎機、ロール式粉碎機、シェット気流式粉碎機による方法等が挙げられる。粉碎後の架橋重合体(A)の形状については特に限定はなく、不定形破碎状、リン片状、パール状、米粒状、造粒状、房状、葡萄房状及びこれらの集合体等が挙げられる。乾燥及び/又は粉碎された架橋重合体は、必要により篩別して粒度調整される。

【0058】架橋重合体(A)の大きさは特に制限がないが、架橋重合体(A)の全重量の90重量%以上(好ましくは93重量%以上、さらに好ましくは95重量%以上)の粒子径が37～1000μmであることが好ましく、さらに好ましくは53～840μm、特に好ましくは105～840μmである。すなわち、架橋重合体(A)の粒子径(μm)が37以上が好ましく、さらに好ましくは53以上、特に好ましくは105以上であり、また1000以下が好ましく、さらに好ましくは840以下である。また、架橋重合体(A)の重量平均粒径(μm)は、200～700が好ましく、特に好ましくは250～600、最も好ましくは260～399である。すなわち、架橋重合体(A)の重量平均粒径(μm)は、200以上が好ましく、特に好ましくは250以上、最も好ましくは260以上であり、また700以下が好ましく、特に好ましくは600以下、最も好ましくは399以下である。

【0059】ここで述べた粒子径は、ロータップ試験篩振とう機及びJIS Z 8801-1976に規定されたJIS標準篩を用いて、ペリーズ・ケミカル・エンジニアーズ・ハンドブック第6版(マックグローハル・ブック・カンパニー、1984、21頁)に記載の方法で測定する。また、架橋重合体(A)の重量平均粒径は、例えば、JIS標準篩を、上から840μm、710μm、500μm、420μm、350μm、250μm及び149μm、並びに受け皿の順に組み合わせる。最上段の840μmふるいに(A)の粒子約50gを入れ、ロータップ試験篩振とう機で5分間浸透させる。各ふるい及び受け皿上の樹脂粒子の重量を秤量し、その合計を100%として重量分率を求め、重量基準の

50重量%粒子径を重量平均粒径とする。

【0060】生理食塩水(0.9重量%の塩化ナトリウム水溶液)に対する架橋重合体(A)の吸収倍率(g/g)(以下の測定法による。)は、30以上が好ましく、さらに好ましくは35～80、特に好ましくは40～70である。すなわち、生理食塩水に対する架橋重合体(A)の吸収倍率(g/g)は、30以上が好ましく、さらに好ましくは35以上、特に好ましくは40以上であり、また80以下がさらに好ましく、特に好ましくは70以下である。

【0061】<吸収倍率の測定法>不織布で作成したティーバッグ(縦20cm、横10cmの袋)に、JIS標準フルイで840～149μmの粒度に調整した試料1.00gを秤量し入れ、生理食塩水(0.9重量%塩化ナトリウム水溶液)500ml中に60分間浸漬する。その後、ティーバッグを生理食塩水から取り出して15分間吊して水切りしてから重量(X)を測定し、次式から吸収倍率(g/g)を算出する。

【数1】

$$\text{吸収倍率} = (X - 2.50) \times 100 / 1.00$$

【0062】生理食塩水に対する加圧下(20g/cm²)における架橋重合体(A)の吸収倍率(g/g)(以下の測定法による。)は、15以上が好ましく、さらに好ましくは20～60、特に好ましくは25～60、最も好ましくは30～45である。すなわち、生理食塩水に対する加圧下における架橋重合体(A)の吸水倍率(g/g)は、15以上が好ましく、さらに好ましくは20以上、特に好ましくは25以上、最も好ましくは30以上であり、また60以下がさらに好ましく、特に好ましくは60以下、最も好ましくは45以下である。

【0063】<加圧下における吸収倍率の測定法>目開き63μm(JIS 8801-1976)のナイロン網を底面に貼った円筒型プラスチックチューブ(内径30mm、高さ60mm)内に試料0.10gを秤量し、プラスチックチューブを垂直にしてナイロン網上に試料がほぼ均一厚さになるように整え、この試料の上に20g/cm²の荷重となるように外径29.5mm×22mm厚の分銅を乗せる。次いで、生理食塩水(食塩濃度0.9重量%)60mlの入ったシャーレ(直径:12cm)の中に、試料及び分銅の入ったプラスチックチューブをナイロン網側を下面にして垂直にして浸し、放置する。60分後に試料及び分銅の入ったプラスチックチューブを計量し試料が生理食塩水を吸収して増加した重量を算出する。10分後の増加重量の10倍値を生理食塩水に対する加圧下の初期吸収倍率(g/g)、60分浸した後の増加量の10倍値を生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率(g/g)とする。

【0064】表面改質剤(B)は、架橋重合体(A)の表面に付着(物理吸着)又は固着(化学結合)した状態

となることにより、(A)の表面を改質し、(A)が吸水し生成する含水ゲル状樹脂からなる粒子間において、水浸透性を付与できるものであれば制限なく使用できる。ここで、表面改質剤(B)は、架橋重合体(A)の表面状態を改質し、加圧下吸収性能を保ったままドライネス性能を改良するものであるのに対し、表面架橋剤は、架橋重合体(A)の表面を架橋し加圧下吸収性能を向上させるだけのものである。さらに、表面改質剤(B)の表面張力が10~30ダイン/cmであるのに対し、表面架橋剤の表面張力が40~200ダイン/cmである点で明確に異なる。

【0065】表面改質剤(B)は、架橋重合体(A)と化学結合し得る結合基を有するものが好ましく、結合様式としては、水素結合、イオン結合及び共有結合等が挙げられる。なお、(B)は1種の結合基を有するものだけではなく、2種以上の結合基を有してもよい。(A)と化学結合し得る結合基を有すると、(A)の表面に安定して(B)が存在できるため、含水ゲル状樹脂からなる粒子間の浸透効果が持続しやすい。

【0066】水素結合で結合する結合基としては、水酸基(-OH)、エーテル結合からなる基(-O-)、カルボキシル(塩)基(-CO₂M)、カルボン酸無水物からなる基(-CO₂-CO-)、スルホ(塩)基(-SO₃M)、硫酸エステル(塩)からなる基(-OSO₃M)及びホスホノ(塩)基(-PO(OM)₂)等が挙げられる。なお、Mは、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムを表す。これらの結合基中の酸素原子が架橋重合体(A)中のカルボキシル基中の水素原子と水素結合する。またさらに、結合基が水酸基、カルボキシル基、スルホ基、硫酸エステルからなる基又はホスホノ基の場合には、結合基中の水素原子が架橋重合体(A)中のカルボキシル基中の酸素原子と水素結合する。

【0067】イオン結合で結合する結合基としては、アミノ基(-NH₂)、アルキルアミノ基(-NHR)、ジアルキルアミノ基(-NR₂)、アミド結合からなる基(-CONH₂、-CONHR又は-CONR₂)及びイミド結合からなる基(-CONHCO-又は-CO-NR-CO-)等が挙げられる。なお、カッコ内のRは炭素数1~30(好ましくは1~20、さらに好ましくは1~18)のアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアルアルケニル基等を表す。これらの結合基中の窒素原子が架橋重合体(A)中のカルボキシル基と塩を形成してイオン結合する。

【0068】共有結合で結合する結合基としては、架橋重合体(A)中のカルボキシル(塩)基(-COOM)と化学反応し結合しうる官能基等が用いられる。例えば、エポキシ基(カルボキシル基と付加反応しエステル結合を生成。)、水酸基(カルボキシル基とエステル化反応しエステル結合を生成。)、アミノ基(カルボキシ

ル基とアミド化反応しアミド結合を生成。)及びイソシアネート基(カルボキシル基と反応し、混合酸無水物を経由しアミド結合を生成。)等が挙げられる。これらの結合基のうち、反応の容易さの観点から、水素結合で結合する結合基及びイオン結合で結合する結合基が好ましく、さらに好ましくは水酸基、エーテル結合からなる基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル(塩)基、スルホ(塩)基、硫酸エステル(塩)からなる基及びホスホノ(塩)基、特に好ましくは水酸基、エーテル結合からなる基、アミノ基、カルボキシル(塩)基、スルホ(塩)基、硫酸エステル(塩)からなる基及びホスホノ(塩)基である。

【0069】表面改質剤(B)中の結合基の数は、1~20個が好ましく、さらに好ましくは5~18個、特に好ましくは7~16個、最も好ましくは10~15個である。結合基の数がこの範囲であるとさらに安定且つ均一に架橋重合体(A)の表面に(B)が存在し易くなる傾向がある。

【0070】表面改質剤(B)の表面張力(25°C、ダイン/cm)は、10~30が好ましく、さらに好ましくは11~28、特に好ましくは13~27、最も好ましくは15~26である。すなわち、表面改質剤(B)の表面張力(ダイン/cm)は、10以上が好ましく、さらに好ましくは11以上、特に好ましくは13以上、最も好ましくは15以上であり、また30以下が好ましく、さらに好ましくは28以下、特に好ましくは27以下、最も好ましくは26以下である。表面張力がこの範囲であると、含水ゲル状樹脂からなる粒子間の浸透性がさらに良好になり、吸収性物品に適用したとき吸収性物品のドライネスがさらに向上する傾向がある。表面張力は、輪環法(C. Hub, S. G. Mason, Colloid & Polymer Science, 253卷(1974年), 566頁記載)により測定する(測定温度25°C)。

【0071】表面改質剤(B)としては、例えば、フッ素原子を含有してもよい炭化水素基を有する有機化合物(B1)及びシリコーン化合物(B2)等が使用できる。フッ素原子を含有していてもよい炭化水素基としては、炭素数3~20,000(好ましくは8~15,000、さらに好ましくは12~10,000)の炭化水素基、及びフッ素原子数3~60(好ましくは10~50、さらに好ましくは15~40)と炭素数1~30(好ましくは5~25、さらに好ましくは8~20)とを有するフッ素含有炭化水素基等が用いられる。

【0072】炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基等が使用できる。脂肪族炭化水素としては、炭素数3~20,000(好ましくは8~15,000、さらに好ましくは12~10,000)のアルキル基、炭素数3~20,000(好ましくは8~15,000、さらに好ましくは12~10,000)

のアルキレン基、炭素数3～20,000（好ましくは8～15,000、さらに好ましくは12～10,000）のアルケニル基、炭素数3～20,000（好ましくは8～15,000、さらに好ましくは12～10,000）のアルケニレン基等が用いられる。

【0073】芳香族炭化水素基としては、炭素数6～20,000（好ましくは8～15,000、さらに好ましくは10～10,000）のアリール基、及び炭素数6～30,000（好ましくは8～15,000、さらに好ましくは10～10,000）のアリーレン基等が用いられる。

【0074】アルキル基としては、例えば、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、ステアリル基、エイコシル基、トリアコンチル基及びポリエチレン（炭素数4～20,000、好ましくは8～15,000、さらに好ましくは12～10,000）やポリプロピレン（炭素数6～20,000、好ましくは9～15,000、さらに好ましくは12～10,000）から水素原子を1個除いた炭化水素基等が挙げられる。アルキレン基としては、例えば、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、ドデシレン基、オクタデシレン基、エイコシレン基及びポリエチレン（炭素数4～20,000、好ましくは8～15,000、さらに好ましくは12～10,000）やポリプロピレン（炭素数6～20,000、好ましくは9～15,000、さらに好ましくは12～10,000）から水素原子を2個除いた炭化水素基等が挙げられる。

【0075】アルケニル基としては、例えば、プロベニル基、ブテニル基、ベンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、ドセニル基、オクタデセニル基、エイコセニル基、トリアコンテニル基及びポリエチレンの熱減成物（炭素数4～20000、好ましくは8～15,000、さらに好ましくは12～10,000）やポリプロピレンの熱減成物（炭素数6～20000、好ましくは9～15,000、さらに好ましくは12～10,000）から水素原子を1個除いた炭化水素基等が挙げられる。アルケニレン基としては、例えば、プロベニレン基、ブテニレン基、ヘキセニレン基、オクテニレン基、ドセニレン基、オクタデセニレン基、エイコセニレン基、トリアコンテニレン基及びポリエチレンの熱減成物（炭素数4～20000、好ましくは8～15,000、さらに好ましくは12～10,000）やポリプロピレンの熱減成物（炭素数6～20000、好ましくは9～15,000、さらに好ましくは12～10,000）から水素原子を2個除いた炭化水素基等が挙げられる。

【0076】アリール基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、エチルフェニル基、テトラデシルフェニル基、ノニルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジ

チルフェニル基、ジヘプチルフェニル基、ジノニルフェニル基、ジノニルフェニルフェニル基、トリル基、メチル基、クメニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基及びフェナントリル基等が挙げられる。アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、エチルフェニレン基、テトラデシルフェニレン基、ノニルフェニレン基、ジメチルフェニレン基、ジエチルフェニレン基、ジヘプチルフェニレン基、ジノニルフェニレン基、ジノニルフェニルフェニレン基、トリレン基、メチレン基、クメニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基及びビスフェノール（ビスフェノール、ビスフェノールA及びビスフェノールF等）のフェノール性水酸基を除いた残基等が挙げられる。

【0077】これらのうち、表面張力がより小さいという観点から、脂肪族炭化水素基が好ましく、さらに好ましくはアルキル基、アルキレン基、アルケニル基及びアルケニレン基、特に好ましくはベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、ステアリル基、トリアコンチル基、オクチレン基、ドデシレン基、ポリエチレンやポリプロピレンから水素原子を2個除いた炭化水素基、ポリエチレンの熱減成物やポリプロピレンの熱減成物から水素原子を2個除いた炭化水素基、特に好ましくはオクチル基、ドデシル基、ステアリル基、トリアコンチル基、ドデシレン基、ポリエチレンやポリプロピレンから水素原子を2個除いた炭化水素基、ポリエチレンの熱減成物やポリプロピレンの熱減成物から水素原子を2個除いた炭化水素基、最も好ましくはドデシル基、ステアリル基、トリアコンチル基、ポリエチレンやポリプロピレンから水素原子を2個除いた炭化水素基、ポリエチレンの熱減成物やポリプロピレンの熱減成物から水素原子を2個除いた炭化水素基である。

【0078】フッ素含有炭化水素基としては、フッ素含有脂肪族炭化水素基及びフッ素含有芳香族炭化水素基等が使用できる。フッ素含有脂肪族炭化水素基としては、バーフルオロアルキル基（炭素数1～30、好ましくは5～25、さらに好ましくは8～20）、バーフルオロアルキル（炭素数1～30、好ましくは5～25、さらに好ましくは8～20）-アルキレン基（炭素数1～20、好ましくは1～10、さらに好ましくは2～8）、バーフルオロアルキレン基（炭素数1～30、好ましくは5～25、さらに好ましくは8～20）、バーフルオロアルケニル基（炭素数3～30）、バーフルオロアルケニレン基（炭素数3～30）等が用いられる。フッ素含有芳香族炭化水素基としてはバーフルオロアリール基（炭素数6～30）及びバーフルオロアリーレン基（炭素数6～30）等が用いられる。

【0079】バーフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ベンタフルオロプロピル基（ベンタフルオロエチルメチ

ル基等)、ヘプタフルオロプロビル基、ヘプタフルオロブチル基(ヘプタフルオロメチル基等)、ノナフルオロヘキシル基(ノナフルオロブチルエチル基等)、トリデカフルオロオクチル基(トリデカフルオロヘキシルエチル基等)及びヘプタデカフルオロドデシル基(ヘプタデカフルオロオクチルブチル基等)等が挙げられる。バーフルオロアルキルアルキレン基としては、例えば、ペントフルオロエチルーエチレン基、ヘプタフルオロプロビルーエチレン基、ノナフルオロブチルーエチレン基、トリデカフルオロヘキシルーエチレン基及びヘプタデカフルオロオクチルーエチレン基等が挙げられる。

【0080】バーフルオロアルキレン基としては、例えば、ジフルオロメチレン基、テトラフルオロエチレン基、ヘキサフルオロプロピレン基、オクタフルオロブチレン基、ドカフルオロヘキシレン基、ヘキサデカフルオロオクチレン基及びテトラコサフルオロドデシレン基等が挙げられる。バーフルオロアルケニル基としては、例えば、ペントフルオロプロペニル基、ヘプタフルオロブテニル基、ノナフルオロベンテニル基、ウンデカフルオロヘキセニル基、ペントデカオクテニル基、トリコサドセニル基及びノナベンタコンタフルオロトリアコンテニル基等が挙げられる。バーフルオロアルケニレン基としては、例えばテトラフルオロプロペニレン基、ヘキサフルオロブテニレン基、デカフルオロヘキセニレン基、テトラデカフルオロオクテニレン基、ドコサフルオロドセニレン基及びオクタベンタコンタフルオロトリアコンテニレン基等が挙げられる。

【0081】バーフルオロアリール基としては、例えば、ペントフルオロフェニル基、ヘプタフルオロメチルフェニル基、ノナフルオロエチルフェニル基、トリトリアコンタフルオロテトラデシルフェニル基、ノナフルオロジメチルフェニル基、トリデカフルオロジエチルフェニル基及びトリトリアコンタフルオロジヘプチルフェニル基等が挙げられる。バーフルオロアリーレン基としては、例えば、テトラフルオロフェニレン基、ヘキサフルオロメチルフェニレン基、オクタフルオロエチルフェニレン基、ジトリアコンタフルオロテトラデシルフェニレン基、オクタフルオロジメチルフェニレン基、ドカフルオロジエチルフェニレン基及びジトリアコンタフルオロジヘプチルフェニレン基等が挙げられる。

【0082】これらのうち、表面張力の観点から、炭素数2以上のものが好ましく、さらに好ましくは炭素数が3以上のもの、特に好ましくはフッ素含有脂肪族炭化水素基(ペントフルオロプロビル基、ヘプタフルオロプロビル基、ヘプタフルオロブチル基、ノナフルオロヘキシル基、トリデカフルオロオクチル基、ヘプタデカフルオロドデシル基、ノナフルオロブチルーエチレン基、トリデカフルオロヘキシルーエチレン基、ヘプタデカフルオロオクチルーエチレン基、テトラフルオロエチレン基、ヘキサフルオロプロビレン基、オクタフルオロブチレン基等)及び

基、ドデカフルオロヘキシレン基、ヘキサデカフルオロオクチレン基、テトラコサフルオロドデシレン基、ノナフルオロベンテニル基、ウンデカフルオロヘキセニル基、ペントデカオクテニル基、トリコサドセニル基、ノナベンタコンタフルオロトリアコンテニル基、ヘキサフルオロブテニレン基、デカフルオロヘキセニレン基、テトラデカフルオロオクテニレン基、ドコサフルオロドデセニレン基及びオクタベンタコンタフルオロトリアコンテニレン基)及びフッ素含有芳香族炭化水素基(ヘプタフルオロメチルフェニル基、ノナフルオロエチルフェニル基、トリトリアコンタフルオロテトラデシルフェニル基、ノナフルオロジメチルフェニル基、トリデカフルオロジエチルフェニル基、トリトリアコンタフルオロジヘプチルフェニル基、ヘキサフルオロメチルフェニレン基、オクタフルオロエチルフェニレン基、ジトリアコンタフルオロテトラデシルフェニレン基、オクタフルオロジメチルフェニレン基、ドカフルオロジエチルフェニレン基及びジトリアコンタフルオロジヘプチルフェニレン基)である。

【0083】フッ素原子を含有していてもよい炭化水素基を有する有機化合物(B1)のうち、フッ素原子を含有していないものとしては、例えば、結合基として水酸基を有するものとして、例えば、オクチルアルコール、オクチレンジオール、トリアコンチルアルコール、オクテニルアルコール、トリアコンテニルアルコール及びオクテニレンジオール等が挙げられる。また、結合基としてエーテル結合からなる基を有するものとして、例えば、オクチルアルコールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、オクチレンジオールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、トリアコンチルアルコールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、オクテニルアルコールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、トリアコンテニルアルコールエチレンオキサイド(1~20個)付加物及びオクテニレンジオールエチレンオキサイド(1~20個)付加物等が挙げられる。

【0084】また、結合基としてカルボキシル基を有するものとして、例えば、オクタンカルボン酸、オクタンジカルボン酸及びトリアコンタンカルボン酸等が挙げられる。また、結合基としてカルボン酸無水物からなる基

を有するものとして、例えば、ポリエチレンーマレイン酸変性物(ゲルバーミエションクロマトグラフィーによる重量平均分子量(以下Mwと略す)が500~30,000、好ましくは600~15,000、さらに好ましくは800~10,000、すなわち、500以上、好ましくは600以上、さらに好ましくは800以上、また30,000以下、好ましくは15,000以下、さらに好ましくは10,000以下)及びポリブロピレンーマレイン酸変性物(Mw 500~30,000、好ましくは600~15,000、さらに好ましくは800~10,000、すなわち、500以上、好ま

しくは600以上、さらに好ましくは800以上、また30,000以下、好ましくは15,000以下、さらに好ましくは10,000以下)等が挙げられる。また、結合基としてスルホ基又はホスホノ基を有するものとして、例えば、オクチルスルホン酸及びトリアコンチルホスホン酸等が挙げられる。また、結合基としてアミノ基を有するものとして、例えば、オクチルアミン、ジオクチルアミン、トリアコンチルアミン、トリアコンチルメチルアミン及びオクチレンジアミン等が挙げられる。

【0085】また、結合基としてアミド結合からなる基を有するものとして、例えば、ポリエチレンーマレイン酸アミド変性物(M_w 500~30,000、好ましくは600~15,000、さらに好ましくは800~10,000、すなわち、500以上、好ましくは600以上、さらに好ましくは800以上、また30,000以下、好ましくは15,000以下、さらに好ましくは10,000以下)及びポリプロビレンーマレイン酸アミド変性物(M_w 500~30,000、好ましくは600~15000、さらに好ましくは800~10,000、すなわち、500以上、好ましくは600以上、さらに好ましくは800以上、また30,000以下、好ましくは15000以下、さらに好ましくは10,000以下)等が挙げられる。また、結合基としてイミド結合からなる基を有するものとして、ポリエチレンーマレイン酸イミド変性物(M_w 500~30,000、好ましくは600~15,000、さらに好ましくは800~10,000、すなわち、500以上、好ましくは600以上、さらに好ましくは800以上、また30,000以下、好ましくは15,000以下、さらに好ましくは10,000以下)及びポリプロビレンーマレイン酸イミド変性物(M_w 500~30,000、好ましくは600~15,000、さらに好ましくは800~10,000、すなわち、500以上、好ましくは600以上、さらに好ましくは800以上、また30,000以下、好ましくは15,000以下、さらに好ましくは10,000以下)等が挙げられる。また、結合基としてエポキシ基を有するものとして、オクチルグリシルエーテル、オクチレンジグリシルエーテル及びトリアコンチルグリシルエーテル等が挙げる。

【0086】フッ素原子を含有していてもよい炭化水素基を有する有機化合物(B1)のうちフッ素原子を含有しているものとしては、結合基として水酸基を有するものとして、例えば、ノナフルオロヘキシルアルコール、ドカフルオロヘキシレンジオール、テトラコサフルオロドシレンジオール、デカフルオロヘキセニルアルコール、テトラフルオロフェノール、テトラフルオロフジドロキシベンゼン、トリ(トリアコンタフルオロヘプチル)フェノール及びトリ(トリアコンタフルオロヘプチル)ジヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

【0087】また、結合基としてエーテル結合からなる基を有するものとして、例えば、ノナフルオロヘキシルアルコールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、ドカフルオロヘキシレンジオールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、テトラコサフルオロドシレンジオールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、デカフルオロヘキセニルアルコールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、テトラフルオロフェノールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、テトラフルオロフジヒドロキシベンゼンエチレンオキサイド(1~20個)付加物、トリ(トリアコンタフルオロヘプチル)フェノールエチレンオキサイド(1~20個)付加物及びトリ(トリアコンタフルオロヘプチル)ジヒドロキシベンゼンエチレンオキサイド(1~20個)付加物等が挙げられる。

【0088】また、結合基としてカルボキシル基を有するものとして、例えば、ノナフルオロヘキサンカルボン酸及びドカフルオロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。また、結合基としてスルホ基又はホスホノ基を有するものとして、例えば、ノナフルオロヘキシルスルホン酸及びノナフルオロヘキシルホスホン酸等が挙げられる。また、結合基としてカルボン酸塩からなる基を有するものとして、例えば、ノナフルオロヘキサンカルボン酸ナトリウム塩及びドカフルオロヘキサンジカルボン酸ジナトリウム塩等が挙げられる。

【0089】また、結合基としてアミノ基を有するものとして、例えば、ノナフルオロヘキシルアミン、ジ(ノナフルオロヘキシル)アミン、ドカフルオロヘキシレンジアミン、テトラコサフルオロドシレンジアミン及びデカフルオロヘキセニルアミン等が挙げられる。また、結合基としてエポキシ基を有するものとして、例えば、ノナフルオロヘキシルグリシルエーテル及びドカフルオロヘキレンジグリシルエーテル等が挙げられる。

【0090】これら(B)のうち、表面張力及び結合形成の容易さの観点から、水素結合で結合する結合基(水酸基、エーテル結合からなる基、カルボキシル(塩)基、カルボン酸無水物からなる基、スルホ(塩)基、硫酸エステル(塩)からなる基及びホスホノ(塩)基)及びイオン結合で結合する結合基(アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アミド結合からなる基及びイミド結合からなる基)を有するものが好ましく、さらに好ましくはトリアコンチルアルコール、トリアコンテニルアルコール、トリアコンチルアルコールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、トリアコンテニルアルコールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、トリアコンチルカルボン酸、ポリエチレンーマレイン酸変性物、ポリプロビレンーマレイン酸変性物、トリアコンチルホスホノ酸、ジオクチルアミン、トリアコンチルアミン、トリアコンチルメチルアミン、ポリエチレンーマ

レイン酸アミド変性物、ポリプロピレン-マレイン酸アミド変性物、ポリエチレン-マレイン酸イミド変性物、ポリプロピレン-マレイン酸イミド変性物、ノナフルオロヘキシルアルコール、デカフルオロヘキレンジオール、テトラコサフルオロドデシレンジオール、デカフルオロヘキセニルアルコール、テトラフルオロフェノール、テトラフルオロフジヒドロキシベンゼン、トリトリアコントラフルオロヘプチルフェノール、トリトリアコントラフルオロヘプチルジヒドロキシベンゼン、ノナフルオロヘキシルアルコールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、デカフルオロヘキレンジオールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、テトラコサフルオロドデシレンジオールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、デカフルオロヘキセニルアルコールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、テトラフルオロフェノールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、テトラフルオロフジヒドロキシベンゼンエチレンオキサイド(1~20個)付加物、トリトリアコントラフルオロヘプチルフェノールエチレンオキサイド(1~20個)付加物、トリトリアコントラフルオロヘプチルジヒドロキシベンゼンエチレンオキサイド(1~20個)付加物、ノナフルオロヘキシルカルボン酸、デカフルオロヘキレンジカルボン酸、ノナフルオロヘキシルホスホン酸、ノナフルオロヘキシカルボン酸ナトリウム、ドデカフルオロヘキレンジカルボン酸ナトリウム、ノナフルオロヘキシルアミン、ジノナフルオロヘキシルアミン、ドデカフルオロヘキレンジアミン、テトラコサフルオロドデシレンジアミン及びデカフルオロヘキセニルアミンである。

【0091】シリコーン化合物(B2)としては、結合基を有する変成シリコーンを用いる。変成シリコーンはジメチルシロキサンのメチル基の一部に各種有機基を導入して化学反応性等を付与したシリコーンオイルであり、構造としては有機基の導入位置によって①側鎖導入型(ポリシロキサンの側鎖に有機基を導入したもの)、②両末端導入型(ポリシロキサンの両末端に有機基を導入したもの)、③片末端導入型(ポリシロキサンの片末端に有機基を導入したもの)、④側鎖両末端型(ポリシロキサンの側鎖と両末端の両方に有機基を導入したもの)の4つに分類される。このうち、どのタイプを用いてもかまわない。

【0092】シリコーン化合物(B2)としては、ポリエーテル変性シリコーンオイル(ポリエチレンオキサイド変性シリコーン及びポリエチレンオキサイド・ポリプロピレンオキサイド変性シリコーン等、例えば、信越化学工業社製、商品名: KF-351<表面張力22.0ダイン/cm、粘度100cSt>, KF-352<表面張力23.1ダイン/cm、粘度1600cSt>, KF-353<20.2ダイン/cm、粘度400cSt>, KF-615A、東レ・ダウコーニング・シリコ

ーン社製、商品名: BY-16-004, SH3746<表面張力19.8ダイン/cm、粘度120cSt>, SF8410<表面張力24.8ダイン/cm、粘度2900cSt>)、カルボキシル変性シリコーンオイル(例えば、信越化学工業社製、商品名: X-22-162C<表面張力20.1ダイン/cm、粘度207cSt>, X-22-3701E<表面張力25.3ダイン/cm、粘度3000cSt>, X-22-3710<表面張力19.7ダイン/cSt、粘度50cSt>)、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、商品名: BY-16-750<表面張力20.0ダイン/cm、粘度125cSt>, SF8418<表面張力25.0ダイン/cm、粘度2500cSt>)、アルキル変性シリコーンオイル(例えば、信越化学工業社製、商品名: KF-412, KF-413<表面張力20.1ダイン/cm、粘度100cSt>, KF-414<表面張力19.3ダイン/cm、粘度100cSt>)、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、商品名: SH203<表面張力22.0ダイン/cm、粘度1200cSt>, SH230<表面張力21.8ダイン/cm、粘度1400cSt>, SF8416<表面張力21.0ダイン/cm、粘度900cSt>)、エポキシ変性シリコーンオイル(例えば、信越化学工業社製、商品名: KF-105<表面張力22.2ダイン/cm、粘度15cSt>, X-22-163A<表面張力21.6ダイン/cm、粘度30cSt>, X-22-163C<表面張力20.0ダイン/cm、粘度103cSt>, KF-1001<表面張力27.5ダイン/cm、粘度19000cSt>, X-22-169B<表面張力19.0ダイン/cm、粘度56cSt>)、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、商品名: BY16-855D<表面張力22.1ダイン/cm、粘度10cSt>, SF8411<表面張力26.1ダイン/cm、粘度8000cSt>, BY16-839<表面張力25.9ダイン/cm、粘度6000cSt>, SF8421<表面張力23.1ダイン/cm、粘度3500cSt>)、アミノ変性シリコーンオイル(例えば、信越化学工業社製、商品名: KF-880<表面張力21.3ダイン/cm、粘度650cSt>, KF-859<表面張力20.4ダイン/cm、粘度60cSt>, KF-867<表面張力22.1ダイン/cm、粘度1300cSt>, KF-8003<表面張力22.0ダイン/cm、粘度1850cSt>, KF-8004<表面張力21.4ダイ/cm、粘度800cSt>)、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、商品名: BY-16-853C<表面張力21.5ダイン/cm、粘度10cSt>, BY16-208<表面張力25.3ダイン/cm、粘度3000cSt>, BY16-209<表面張力21.0ダイン/cm、粘度500cSt>, BY16-850<表面張力22.1ダイン/cm、粘

度 1100 cSt 、 $BY16-872$ （表面張力 28.5 ダイン/cm 、粘度 20000 cSt ）及びアルコキシ変性シリコーンオイル（例えば、信越化学工業社製、商品名：KF-857、KF-862、KF-8001）等が挙げられる。これらのうち、比較的安価に入手しうるという点で、ポリエーテル変性シリコーンオイルが好ましく、さらに好ましくはポリエチレンオキサイド変性シリコーンである。なお、表面張力及び粘度は 25°C で測定した数値である。

【0093】表面改質剤（B）の 25°C における粘度（cSt）は、架橋重合体（A）との均一混合性の観点から、 $10\sim2,000$ が好ましく、さらに好ましくは $20\sim1,500$ 、特に好ましくは $20\sim1000$ である。すなわち、表面改質剤（B）の 25°C における粘度（cSt）は、 10 以上が好ましく、さらに好ましくは 20 以上であり、また、 $2,000$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $1,500$ 以下、特に好ましくは 1000 以下である。この範囲未満の場合、（B）が架橋重合体（A）の内部に浸透しやすくなり目的とする効果が發揮しにくい傾向がある。一方、この範囲を越える場合、（A）との均一混合性の面で好ましくない傾向にある。

【0094】これらの表面改質剤（B）は二種以上を併用することもできる。表面改質剤（B）は、水及び／又は揮発性溶剤に、溶解又は乳化した形態でも使用できる。揮発性溶剤としては、 20°C での蒸気圧（mmHg）が $17.5\sim700$ のものが好ましく、さらに好ましくは $20\sim600$ 、特に好ましくは $30\sim500$ のものである。すなわち、揮発性溶剤の蒸気圧（ 20°C 、mmHg）は、 17.5 以上が好ましく、さらに好ましくは 20 以上、特に好ましくは 30 以上であり、また 700 以下が好ましく、さらに好ましくは 600 以下、特に好ましくは 500 以下である。揮発性溶剤としては、例えば、アルコール（メタノール、エタノール及びイソブロピルアルコール等）、炭化水素（ヘキサン、シクロヘキサン及びトルエン等）、エーテル（ジエチルエーテル及びテトラヒドロフラン等）、ケトン（アセトン及びメチルエチルケトン等）、エステル（酢酸エチル、酢酸イソプロピル及び炭酸ジエチル等）等が挙げられる。水及び揮発性溶剤を使用する場合、これらの使用量（重量%）は（B）の重量に基づいて、 $1\sim900$ が好ましく、さらに好ましくは $5\sim700$ 、特に好ましくは $10\sim400$ である。すなわち、この場合、水及び揮発性溶剤の使用量（重量%）は、（B）の重量に基づいて、 1 以上が好ましく、さらに好ましくは 5 以上、特に好ましくは 10 以上であり、また 900 以下が好ましく、さらに好ましくは 700 以下、特に好ましくは 400 以下である。

【0095】表面改質剤（B）のHLBは、 $7\sim18$ が好ましく、さらに好ましくは $8\sim18$ 、特に好ましくは $10\sim18$ である。HLBがこの範囲の場合、吸水速度

（特に加圧下の初期吸水量）及び加圧下の吸水倍率がさらに向上し、かつ耐吸湿ブロッキング性能のさらに良好な吸水性重合体の粒子としやすい。

【0096】表面改質剤（B）の使用量（重量%）は、架橋重合体（A）の重量に基づいて、 $0.001\sim3$ が好ましく、さらに好ましくは $0.005\sim2$ 、特に好ましくは $0.07\sim1.5$ 、最も好ましくは $0.1\sim1.0$ である。すなわち、表面改質剤（B）の使用量（重量%）は、架橋重合体（A）の重量に基づいて、 0.001 以上が好ましく、さらに好ましくは 0.005 以上、特に好ましくは 0.07 以上、最も好ましくは 0.1 以上であり、また 3 以下が好ましく、さらに好ましくは 2 以下、特に好ましくは 1.5 以下、最も好ましくは 1.0 以下である。この範囲未満では（B）で処理されていない吸水性重合体と効果の面で差が現れにくい。一方、この範囲を越えると粉体流動性の面で好ましくない傾向にある。

【0097】本発明の吸水性重合体は、架橋重合体（A）と表面改質剤（B）とからなればよいが、（A）の表面近傍に（B）が存在することが好ましく、（A）の重合後（A）と（B）とを混合・処理することが望ましい。また、逆相懸濁重合により（A）を得るとき、重合工程中、重合工程直後、脱水工程中（水分 10 重量\% 前後まで脱水する工程中）、脱水工程直後、重合で得られた吸水性樹脂と重合に用いた有機溶剤とを分離する工程中、表面架橋処理工程直前、表面架橋処理工程中、表面架橋処理工程直後又は乾燥工程中（ 10 重量\% 以下まで乾燥する工程）に（B）を混合・処理する方法等が挙げられる。これらのうち、（A）の粒子表面を均一に処理する観点から、重合工程直後、脱水工程中、脱水工程直後、重合で得られた吸水性樹脂と重合に用いた有機溶剤とを分離する工程中、表面架橋処理工程直前、表面架橋処理工程中、表面架橋処理工程直後又は乾燥工程中に混合・処理することが好ましく、表面改質剤（B）中の結合基と架橋重合体（A）との結合しやすさの観点から、さらに好ましくは重合工程直後、脱水工程中、脱水工程直後、重合で得られた吸水性樹脂と重合に用いた有機溶剤とを分離する工程中、表面架橋処理工程直前、表面架橋処理工程中又は表面架橋処理工程直後に混合処理することであり、特に好ましくは脱水工程中、表面架橋処理工程直前、表面架橋処理工程中又は表面架橋処理工程直後に混合・処理することである。

【0098】すなわち、（A）と（B）とを混合・処理する工程としては、何れの段階でもよいが、含水樹脂（WA）から水の除去前、除去中又は除去後に行うのが好ましく、表面改質剤（B）中の結合基と架橋重合体（A）との結合しやすさの観点から、さらに好ましくは含水樹脂（WA）の水分が 10 重量\% 以上の段階、すなわち、水の除去前又は除去中の段階である。

【0099】架橋重合体（A）と表面改質剤（B）とを

混合・処理する方法としては、あらかじめ(B)を高濃度(例えば(A)の粒子に対し5~20重量%)で室温にて(A)に添加、10分以上混合してマスターバッチを作成しておき、(B)として所定の添加量になる様にマスターバッチを(A)に室温で添加、10分以上混合・処理する方法、(A)を攪拌しながら(B)を室温で添加、又はスプレーして混合・処理する方法等が挙げられる。架橋重合体(A)と表面改質剤(B)との混合・処理する工業的な装置としては、特に制限はないが、例えば、コニカルブレンダー、ナウターミキサー、双腕型ニーダー、V型混合機、流動層式混合機、タービュライザ、スクリュー式のラインブレンド装置、リボンミキサー及びモルタルミキサー等の機械的混合装置が好適に用いられる。

【0100】表面改質剤(B)の粘度が1,000~2,000cSt又はこれ以上の場合、水及び/又は揮発性溶剤を用いる他に、架橋重合体(A)及び/又は改質剤(B)を加熱(30~200°C、好ましくは40~160°C、さらに好ましくは50~120°C、すなわち、30°C以上、好ましくは40°C以上、さらに好ましくは50°C以上、また200°C以下、好ましくは160°C以下、さらに好ましくは120°C以下)してから

(A)と(B)とを混合・処理することができる。架橋重合体(A)が表面架橋剤でその粒子の表面近傍を表面架橋処理された架橋重合体である場合は、表面架橋剤溶液の中に(B)を添加しておいてもよい。(B)の結合基の結合様式が主に共有結合の場合、(A)と(B)とを混合した後、加熱工程を設けて加熱反応を行うことが好ましい。加熱温度(°C)は、80~200が好ましく、さらに好ましくは90~160、特に好ましくは100~140である。すなわち、加熱温度(°C)は、80以上が好ましく、さらに好ましくは90以上、特に好ましくは100以上であり、また200以下が好ましく、さらに好ましくは160以下、特に好ましくは140以下である。反応時間(分)は、反応温度により変化させることができるが、3~60が好ましく、さらに好ましくは5~40、特に好ましくは8~30である。すなわち、反応時間(分)は、3以上が好ましく、さらに好ましくは5以上、特に好ましくは8以上であり、また60以下が好ましく、さらに好ましくは40以下、特に好ましくは30以下である。なお、フラクタル次数は(B)の添加前後で変化しない。(B)の結合基の結合様式が主に水素結合又は主にイオン結合の場合、(A)と(B)とを混合した後、特に加熱する工程を設ける必要はない。

【0101】本発明の架橋重合体(A)と表面改質剤(B)とからなる吸水性重合体には、必要により添加剤(C)を添加することができる。添加剤(C)としては、吸水性重合体又は吸収性物品に用いられる通常の添加剤等が使用でき、例えば、防腐剤、防かび剤、抗菌

剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、芳香剤、消臭剤、無機質粉末及び有機質繊維状物等が使用できる。防腐剤としては、例えば、サリチル酸、ソルビン酸、デヒドロ酢酸及びメチルナフトキノン等の保存料、並びにクロラミンB及びニトロフラゾン等の殺菌料等が挙げられる。防かび剤としては、例えば、p-オキシ安息香酸プロピル等が挙げられ、抗菌剤としては、例えば、塩化ベンザルコニウム塩及びグルコン酸クロルヘキシジン等が挙げられる。酸化防止剤としては、トリエチレングリコールビス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート及び3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、n-ブチルアミン、トリエチルアミン及びジエチルアミノメチルメタクリレート等のアミン系酸化防止剤、並びにこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

【0102】紫外線吸収剤としては、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール及び2-(3,5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール等のトリアジン系紫外線吸収剤、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-エトキシ-2'-エチルオキサリック酸ビスアニリド等の蔥酸アニリド系紫外線吸収剤等、並びにこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。着色剤としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン及びフェライト等の無機顔料、アゾレーキ系、ベンジイミダゾロン系及びフタロシアニン系等の有機顔料、並びにニグロシン系及びアニリン系等の染料等が挙げられる。芳香剤としては、例えば、じゃ香、アピエス油及びテレピン油等の天然香料、並びにメントール、シトラール、p-メチルアセトフェノン及びフローラル等の合成香料等が挙げられる。消臭剤としては、例えば、ゼオライト、シリカ、フラボノイド及びシクロデキストリン等が挙げられる。

【0103】無機質粉末としては、炭酸カルシウム、カオリノン、タルク、マイカ、ベントナイト、クレー、セリサイト、アスペスト、ガラス繊維、炭素繊維、ガラス粉、ガラスパルーン、シラスパルーン、石炭粉、金属粉末、セラミック粉末、シリカ、ゼオライト及びスレート粉等が挙げられる。形態は任意でよく、光散乱法で求め

た個数平均粒径は0.1 μm ～1 mm が好ましい。

【0104】有機質纖維状物としては、天然纖維〔セルロース（木綿、オガクズ、ワラ等）、並びにその他の草炭、羊毛、ミクロフィブリル及びバクテリアセルロース等〕、人造纖維（レーヨン及びアセテート等のセルロース系等）、合成纖維（ポリアミド、ポリエステル及びアクリル等）、バルブ（メカニカルバルブ（丸太からの碎木バルブ及びアスブルンド法碎木バルブ等）、ケミカルバルブ（亜硫酸バルブ、ソーダバルブ、硫酸塩バルブ、硝酸バルブ及び塩素バルブ等）、セミケミカルバルブ、再生バルブ（例えば、バルブを一旦製紙して作った紙の機械的破碎又は粉碎物、又は故紙の機械的破碎若しくは粉碎物である再生故紙バルブ等）等が挙げられる。

【0105】添加剤（C）を使用する場合、これらの量（重量%）は用途によって異なるが、架橋重合体（A）の重量に基づいて、0.01～20が好ましく、さらに好ましくは0.02～10、特に好ましくは0.03～8である。すなわち、この場合、添加剤（C）の量（重量%）は、架橋重合体（A）の重量に基づいて、0.01以上が好ましく、さらに好ましくは0.02以上、特に好ましくは0.03以上であり、また20以下が好ましく、さらに好ましくは10以下、特に好ましくは8以下である。

【0106】添加剤（C）を使用する場合、任意の段階で添加することができる。添加する方法としては、例えば、以下の①～④等が挙げられる。

①あらかじめ架橋重合体（A）に添加剤（C）を混合しておく方法。

②表面改質剤（B）に添加剤（C）を混合してから、架橋重合体（A）と混合・処理する方法。

③架橋重合体（A）と表面改質剤（B）とを混合しながら添加剤（C）を添加する方法。

④架橋重合体（A）を表面改質剤（B）で処理した後に添加剤（C）を添加・混合する方法。

これらの方法の中で、②、③及び④の方法が好ましく、さらに好ましくは③及び④の方法である。

【0107】吸水性重合体の発塵度（CPM）は、60以下が好ましく、さらに好ましくは35以下、特に好ましくは25以下、最も好ましくは10以下である。なお、吸水性重合体の発塵度は、樹脂中に含まれる浮遊粉塵の指標であり、暗室中の浮遊粉塵に光を照射したとき、粉塵による散乱光量が質濃度に比例する原理を応用し、浮遊粉塵の相対濃度を散乱光量の積算値として表示したものである（平均粒径0.3 μm のステアリン酸粒子が0.01 mg/m^3 の時1 cpmとする）。

【0108】＜発塵度の測定法＞1リットルの吸引瓶の吸入口とデジタル発塵計（例えば、柴田科学製：MODEL P-5）の吸入口とを内径7 mm 、長さ10 cm ガラス管で接続する。吸引瓶の上部の口から、ロートを用いて試料20 gを吸引瓶に落下させる。落下させた試

料から1分間に発生した発塵の個数をデジタル発塵計を用いて測定し、この値を発塵度（単位CPM、1 CPM = 0.001 mg/m^3 、MODEL P-5の測定範囲0.01～100 mg/m^3 ）とする。

【0109】本発明の吸水性重合体は、吸水及び／又は保水が要望される吸収性物品等に好適であり、例えば、紙おむつ（子供用紙おむつ及び大人用紙おむつ）、生理用ナプキン、失禁用パッド、母乳パッド、手術用アンダーパッド及びベットシート等の衛生用品に最適である。

10 さらに鮮度保持材、保冷材、乾燥剤、ドリップ吸収材、結露防止剤、植物や土壌等の保水剤、ヘドロ等の凝固剤、土木建築用の止水材やパッキング材、電線ケーブルや光ファイバーケーブルの止水材及び人工雪等の各種用途にも極めて有用である。

【0110】本発明の吸水性重合体を用いた吸収性物品のSDMEドライネス（%）は、80以下が好ましく、さらに好ましくは70以下、特に好ましくは60以下、最も好ましくは50以下であり、またコスト等の観点から、5以上が好ましく、さらに好ましくは10以上、特に好ましくは15以上、最も好ましくは20以上である。なお、SDMEドライネスは、吸収性物品表面のぬれ具合を光り散乱法によって定量した指標であり、吸収性物品表面がdry状態の時は、入射光はほぼ全反射し、吸収性物品表面がwet状態の時は、入射光は乱反射するという原理を応用したものである。

【0111】<SDMEドライネス> SDME試験器（例えば、Systems Engineering社製）のスキャナーを全体がつかるように水に浸した吸収性物品（例えば、紙おむつ）の上に置き、100%ドライネス値を設定し、次に、SDME試験器の検出器を100 $^{\circ}\text{C}$ で5時間乾燥した吸収性物品（紙おむつ）の上に置き0%ドライネスを設定し、SDME試験器の校正を行う。次に吸収性物品の中心に内径6.0 cm 、高さ4.0 cm の円筒を置き、その内部に人工尿80 mlを投入し吸収性物に人工尿を吸収させる。そのまま30分放置し、再度同じように人工尿80 mlを投入する。2回目に投入した人工尿が吸収体に吸収された1秒後にスキャナーを吸収体の中心にセットし、吸収性物品中心の表面の光の反射率を5分間測定し、この値をSDMEド

30 ライネス（%）とする。なお、人工尿は以下の組成の水溶液である。

【0112】

塩化ナトリウム	0.03重量%
硫酸マグネシウム	0.08重量%
塩化ナトリウム	0.80重量%
尿素	2.00重量%
イオン交換水	97.09重量%

40 【0113】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

い。なお、特に定めない限り、部は重量部、%は重量%を示す。また、フラクタル次数、重量平均粒径、加圧下の初期吸収量、加圧下の吸収倍率、発塵度、吸水性重合体を用いて作成した吸収性物品のSDMEドライネスを下記の方法により測定した。

【0114】<フラクタル次数>試料1個の走査型電子顕微鏡写真を、20、40、80、150及び300倍の各倍率で撮影する。これらの各写真について粒子輪郭長及び粒子投影面積を求めた。次に粒子輪郭長の常用対数をX軸、粒子投影面積の常用対数をY軸とするX-Y座標に、各写真から求めた点(5点)をプロットし、その点を最小二乗法により直線で結び、この直線の傾きを算出した。さらに、無造作に取出した4個の樹脂粒子の各々について上記の様にして直線を引き、その傾きを求めた。これら5個の粒子について直線の傾きの平均値を算出し、これをフラクタル次数とした。

【0115】<重量平均粒径>JIS標準篩(JIS8801-1976)を、上から840μm、710μm、500μm、420μm、350μm、250μm及び149μm、並びに受け皿の順に組み合わせる。最上段の840μmふるいに(A)の粒子約50gを入れ、ロータップ試験篩振とう機で5分間浸透させた。各ふるい及び受け皿上の樹脂粒子の重量を秤量し、その合計を100%として重量分率を求め、重量基準の50重量%粒子径を重量平均粒径とした。

【0116】<加圧下の初期吸収量と加圧下の吸収倍率>目開き63μm(JIS8801-1976)のナイロン網を底面に貼った円筒型プラスチックチューブ(内径30mm、高さ60mm)内に試料0.1gを秤量し、プラスチックチューブを垂直にしてナイロン網上に試料がほぼ均一厚さになるように整え、この試料の上に20g/cm²の荷重となるように外径29.5mm×22mmの分銅を乗せる。生理食塩水(食塩濃度0.9%)60mlの入ったシャーレ(直径:12cm)の中に試料及び分銅の入ったプラスチックチューブをナイロン網側を下面にして浸し、放置する。10分後及び60分後に試料及び分銅の入ったプラスチックチューブを計量し、試料が生理食塩水を吸収して増加した重量を算出し、10分後の増加重量の10倍値を生理食塩水に対する加圧下の初期吸収倍率(g/g)、60分後の増加量の10倍値を生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率(g/g)とした。

【0117】<常圧下での吸収倍率の測定法>目開き63μm(JIS8801-1976)のナイロン網で作成したティーバッグ(縦20cm、横10cmの袋)に、JIS標準フルイで840~149μmの粒度に調整した試料1.00gを秤量し入れ、生理食塩水(0.9重量%塩化ナトリウム水溶液)50.0ml中に60分間浸漬する。その後、ティーバッグを生理食塩水から取り出して15分間吊して水切りしてから重量(X)を測

定し、次式から吸収倍率(単位g/g)を算出する。

【数2】

$$\text{吸収倍率} = (X - 2.60) \times 100 / 1.00$$

【0118】<発塵度>1リットルの吸引瓶の吸入口とデジタル発塵計(柴田科学製: MODEL P-5)の吸入口とを内径7mm、長さ10cmガラス管で接続する。吸引瓶の上部の口から、ロートを用いて試料20gを吸引瓶に落下させる。落下させた試料から1分間に発生した発塵の個数をデジタル発塵計を用いて測定し、この値を発塵度(単位CPM、1CPM=0.001mg/m³、測定範囲0.01~100mg/m³)とした。

【0119】<SDMEドライネス>SDME試験器(Systems Engineering社製)のスキャナーを全体がつかるように水に浸した吸収性物品(紙おむつ)の上に置き、100%ドライネス値を設定し、次に、SDME試験器の検出器を100°Cで5時間乾燥した吸収性物品(紙おむつ)の上に置き0%ドライネスを設定し、SDME試験器の校正を行った。次いで、吸収性物品の中心に内径6.0cm、高さ4.0cmの円筒を置き、その内部に人工尿80mlを投入し吸収性物に人工尿を吸収させる。そのまま30分放置し、再度同じように人工尿80mlを投入する。2回目に投入した人工尿が吸収体吸収された1秒後にスキャナーを吸収体の中心にセットし、吸収性物品中心の表面の光の反射率を5分間測定し、この値をSDMEドライネス(%)とした。尚、ここで用いた人工尿は以下の組成の水溶液である。

【0120】

塩化ナトリウム	0.03重量%
硫酸マグネシウム	0.08重量%
塩化ナトリウム	0.80重量%
尿素	2.00重量%
イオン交換水	97.09重量%

【0121】<吸収性物品(紙おむつ)の製法>市販されている紙おむつ(マミーポコ:ユニチャーム社製)の接着されているシートを、アセトンを用いてはがし、内部から吸収体層のバルブ(P1)を得た。次いで、バルブ(P1)12gを最大径1.5cmになるように手で解織しながら吸水性重合体9gと混合し、15×4.5cmの大きさに積織した後、NPAシステム(株)製ヒータプレートプレス機N4008-00を用い、25°Cにおいて8kg/cm²で30秒間プレスすることにより、吸水性重合体とバルブとが混合した吸収体層を得た。この吸収体層を、バルブを取り出したおむつ内部に戻し、はがしたシートをFUJI IMPULSE社製ヒートシーラーFI-K600-5Wを用いてシールすることにより接着した。その後吸収性物品(紙おむつ)全体を再度25°Cにおいて、8kg/cm²で30秒間プレスすることにより、吸収性物品(紙おむつ)を得た。

【0122】<実施例1>アクリル酸207.7部と水13.5部との混合液を30~20°Cに冷却しながら2.5%水酸化ナトリウム水溶液346.2部を添加した。生成した溶液に過硫酸カリウム0.10部及び次亜リン酸ソーダ0.020部を添加してモノマー水溶液を調整した。次いで、攪拌機、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに、シクロヘキサン624部を入れ、これにポリオキシエチレンノクチルフェニルエーテルリン酸エステル（第一工業製薬社、商品名：ブライサーフA210G）1.56部を添加して溶解させた後、400rpmで攪拌しつつ窒素ガスを導入した後、70°Cまで昇温した。そして、70°Cに温度を保ったまま、調整したモノマー水溶液を6.6部/分で6分間滴下した。滴下終了後75°Cで15分間保持した後、6.6部/分で5.4分間に亘って滴下した。その後、75°Cで30分熟成した。この後、水をシクロヘキサンとの共沸によって樹脂の含水率が約20%（赤外水分計（FD-100型、Kett製）で測定）となるまで除去した。30°Cに冷却し攪拌を停止すると、樹脂粒子が沈降したので、デカンテーションにより、樹脂粒子とシクロヘキサンとを分離した。

【0123】この樹脂粒子80部とシクロヘキサン140部とをナスフラスコに入れ、これにグリセリンポリグリシジルエーテル（ナガセ化成工業社、商品名：デナコールEX-314）0.35重量%とバーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物（大日本インキ化学社、商品名：メガファックF-142D、表面張力：19.0）0.025重量%を含むシクロヘキサン溶液3.4部を添加した後、60°Cで加熱して30分間保持した後、さらに加熱してシクロヘキサンの還流下に30分間保持した。次いで濾過して樹脂粒子を取得し80°Cで減圧乾燥することにより、吸水性重合体（E1）を得た。吸水性重合体（E1）のフラクタル次数は1.8、重量平均粒径は355μmであった。吸水性重合体（E1）及び（E1）を用いて作成した吸収性物品の性能評価結果を表1に示す。

【0124】<実施例2>実施例1において、バーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物の替わりにポリプロピレン無水マレイン酸変性物〔三洋化成工業社、商品名：ユーメックス100TS、表面張力26.0〕を用いる他は実施例1と同様にして、本発明の吸水性重合体（E2）を得た。得られた（E2）のフラクタル次数は1.8、重量平均粒径は355μmであった。得られた（E2）及び（E2）を用いて作成した吸収性物品の性能評価結果を表1に示す。

【0125】<実施例3>実施例1において、バーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物の替わりにエチレンオキサイド変性シリコーン〔信越化学工業社、商品名：KF-351、表面張力22.0〕を用いる他は実施例1と同様にして、本発明の吸水性重合体（E3）を

得た。得られた（E3）のフラクタル次数は1.8、重量平均粒径は355μmであった。得られた（E3）及び（E3）を用いて作成した吸収性物品の性能評価結果を表1に示す。

【0126】<実施例4>アクリル酸145.4部を9.4部の水で希釈し、30~20°Cに冷却しつつ2.5%の水酸化ナトリウム水溶液242.3部を加えて中和した。この溶液にエチレングリコールジグリシジルエーテル（ナガセ化成工業社製、デナコールEX-810）

10を0.0727部、次亜リン酸ソーダ1水和物を0.0146部及び過硫酸カリウムを0.0727部添加して溶解させ、モノマー水溶液とした。攪拌機、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を付設した4つ口丸底フラスコにシクロヘキサン624部を入れ、これに分散剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルリン酸（第一工業製薬社製品、ブライサーフA210G）1.56部を加え、470rpmで攪拌して分散させた。フラスコを窒素置換した後、75°Cに昇温してシクロヘキサンを乾留させた。これに上記で調整したモノマー水溶液を6.6部/分で6分間滴下した。滴下終了後75°Cで15分間保持した後、6.6部/分で5.4分間に亘って滴下した。滴下終了後75°Cで30分間保持した後、シクロヘキサンとの共沸によって生成した樹脂粒子の含水率が約20%になるまで脱水を行った。この樹脂粒子80部とシクロヘキサン140部とをナスフラスコに入れ、これにグリセリンポリグリシジルエーテル（ナガセ化成工業社、商品名：デナコールEX-314）0.35重量%とバーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物（大日本インキ化学社、商品名：メガファックF-142D、表面張力：19.0）0.025重量%を含むシクロヘキサン溶液3.4部を添加した後、60°Cで加熱して30分間保持した後、さらに加熱してシクロヘキサンの還流下に30分間保持した。次いで濾過して樹脂粒子を取得し80°Cで減圧乾燥することにより、吸水性重合体（E4）を得た。吸水性重合体（E4）のフラクタル次数は1.6、重量平均粒径は250μmであった。吸水性重合体（E4）及び（E4）を用いて作成した吸収性物品の性能評価結果を表1に示す。

40【0127】<実施例5>アクリル酸145.4部を9.4部の水で希釈し、30~20°Cに冷却しつつ2.5%の水酸化ナトリウム水溶液242.3部を加えて中和した。この溶液にN,N'-メチレンビスアクリルアミドを0.04部、次亜リン酸ソーダ1水和物を0.0146部及び過硫酸カリウムを0.0727部添加して溶解させ、モノマー水溶液とした。攪拌機、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を付設した4つ口丸底フラスコにシクロヘキサン624部を入れ、これに分散剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルリン酸（第一工業製薬社製品、ブライサーフA210G）1.

5.6部を加え、470 rpmで攪拌して分散させた。フラスコを窒素置換した後、75°Cに昇温してシクロヘキサンを乾留させた。これに上記で調整したモノマー水溶液を6.6部/分で6分間滴下した。滴下終了後75°Cで15分間保持した後、6.6部/分で54分間に亘って滴下した。滴下終了後75°Cで30分間保持した後、シクロヘキサンとの共沸によって生成した樹脂粒子の含水率が約20%になるまで脱水を行った。この樹脂粒子80部とシクロヘキサン140部とをナスフラスコに入れ、これにグリセリンボリグリシジルエーテル（ナガセ化成工業社、商品名：デナコールEX-314）0.35重量%とバーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物（大日本インキ化学社、商品名：メガファックF-142D、表面張力：19.0）0.025重量%を含むシクロヘキサン溶液3.4部を添加した後、60°Cで加熱して30分間保持した後、さらに加熱してシクロヘキサンの還流下に30分間保持した。次いで濾過して樹脂粒子を取得し80°Cで減圧乾燥することにより、吸水性重合体（E5）を得た。吸水性重合体（E5）のフラクタル次数は1.6、重量平均粒径は250 μmであった。吸水性重合体（E5）及び（E5）を用いて作成した吸水性物品の性能評価結果を表1に示す。

【0128】<実施例6>実施例1において、バーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物の替わりにポリエーテル変性シリコーン〔信越化学工業社、商品名：KF-353、表面張力20.2〕を用いる他は実施例1と同様にして、本発明の吸水性重合体（E6）を得た。得られた（E6）のフラクタル次数は1.8、重量平均粒径は355 μmであった。得られた（E6）及び（E6）を用いて作成した吸水性物品の性能評価結果を表1に示す。

【0129】<実施例7>実施例1において、バーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物の替わりにエポキシ変性シリコーン〔信越化学工業社、商品名：X-22-163B、表面張力21.0〕を用いる他は実施例1と同様にして、本発明の吸水性重合体（E7）を得た。得られた（E7）のフラクタル次数は1.8、重量平均粒径は355 μmであった。得られた（E7）及び（E7）を用いて作成した吸水性物品の性能評価結果を表1に示す。

【0130】<実施例8>実施例1において、バーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物の替わりにアミノ変性シリコーン〔信越化学工業社、商品名：KF-880、表面張力21.3〕とエチレンオキサイド変性シリコーン〔信越化学工業社、商品名：KF-351、表面張力22.0〕を10:1の比率で混合したもの用いる他は実施例1と同様にして、本発明の吸水性重合体（E8）を得た。得られた（E8）のフラクタル次数は1.8、重量平均粒径は355 μmであった。得られた（E8）及び（E8）を用いて作成した吸水性物品の性

能評価結果を表1に示す。

【0131】<比較例1>実施例1において、バーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物を添加しない他は実施例1と同様にして吸水性重合体（E6）を得た。吸水性重合体（E6）のフラクタル次数は1.8、重量平均粒径は355 μmであった。吸水性重合体（E6）及び（E6）を用いて作成した吸水性物品の性能評価結果を表1に示す。

【0132】<比較例2>実施例1において、バーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物を添加せず、80°Cで減圧乾燥後、無機二酸化ケイ素を0.02部添加して吸水性重合体（E7）を得た。吸水性重合体（E7）のフラクタル次数は1.8、重量平均粒径は355 μmであった。吸水性重合体（E7）及び（E7）を用いて作成した吸水性物品の性能評価結果を表1に示す。

【0133】<比較例3>ガラス製反応容器にアクリル酸ナトリウム95部、アクリル酸27部、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.3部及び脱イオン水430部を仕込み、攪拌・混合しながら内容物の温度を5°Cに保った。内容物に窒素を流入した後、過酸化水素の1%水溶液1部及びアスコルビン酸の0.3%水溶液1部を添加して重合を開始させた。過酸化水素及びアスコルビン酸を添加した10分後に重合による温度の上昇が始まり、温度が上昇し始めてから40分後に60°Cに到達した。さらに、60°Cで12時間重合させ含水樹脂（WA1）を得た。この含水樹脂（WA1）を130~150°Cで20分間熱風乾燥し、ジューサーミキサーを用いて粉碎して150メッシュのJIS標準篩をバスせず20メッシュのJIS標準篩をバスする粒子を得ることで粒度調整して、105~840 μmの吸水性重合体を得た。

【0134】得られた吸水性樹脂粒子の赤外水分計（FD-100型、Kett製）で測定した水分は15%であった。得られた吸水性樹脂粒子100部を卓上型ニーダー（PN-1型、入江商会製）に入れ、これにバーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物〔大日本インキ化学、メガファックF-142D、表面張力19.0〕0.02部を添加し、25°Cにて30分間、50 rpmで攪拌した。得られた吸水性樹脂粒子100gを卓上型ニーダーにて50 rpmで攪拌しながら、エチレングリコールジグリシジルエーテルの10%水溶液1部を噴霧し、約140°Cで30分間加熱処理することにより表面近傍が架橋処理された吸水性重合体を得た。さらに約140°Cで加熱処理し水分を5%に調整して、吸水性重合体（E8）を得た。吸水性重合体（E8）のフラクタル次数は1.9、重量平均粒径は390 μmであった。吸水性重合体（E8）及び（E8）を用いて作成した吸水性物品の性能評価結果を表1に示す。

【0135】<比較例4>比較例3において、バーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物を添加せず、ボ

41

リプロビレン無水マレイン酸変性物〔三洋化成工業社、商品名：ユーメックス100TS、表面張力26.0〕を用いる他は実施例3と同様にして吸水性重合体(E8)を得た。吸水性重合体(E9)のフラクタル次数は、1.9、重量平均粒径は390μmであった。吸水性重合体(E9)及び(E9)を用いて作成した吸収性物品の性能評価結果を表1に示す。

【0136】<比較例5>実施例1において、バーフル*

	吸水性重合体	フラクタル次数	表面改質(B)の表面張力[ダイン/m]	吸収倍率[g/g]	加圧下の吸収性能		発塵度[CPM]	SDMEドライネス[%]
					初期吸収量[g/g]	吸収倍率[g/g]		
実施例	1 E 1	1.8	19	58	32	37	9	35
	2 E 2	1.8	26	58	33	33	10	45
	3 E 3	1.8	22	57	33	33	7	47
	4 E 4	1.6	19	59	35	35	8	42
	5 E 5	1.6	19	59	35	39	7	40
	6 E 6	1.8	20	58	32	37	8	36
	7 E 7	1.8	21	58	32	37	6	38
	8 E 8	1.8	21	59	35	39	7	30
比較例	1 E 6	1.8	—	58	29	29	58	100
	2 E 7	1.8	—	58	30	30	60	100
	3 E 8	1.9	19	53	27	27	10	66
	4 E 9	1.9	26	53	26	26	12	70
	5 E 10	1.6	—	59	35	39	46	90

※実施例及び比較例のすべての吸水性重合体の粒度は105-840μmのものが95%以上であった。

【0138】表1から判るように、本発明の吸水性重合体(実施例1~8)は、比較例1~5に比し、同等以上の加圧下の吸収倍率を有し、かつ良好なSDMEドライネスを示している。さらに本発明の吸水性重合体の加圧下の初期吸収量及び発塵は、比較例より優れた値を示している。また、本発明の吸水性重合体は、フラクタル次※

*オロアルキルエチレンオキサイド付加物を添加しない他は実施例5と同様にして吸水性重合体(E10)を得た。吸水性重合体(E10)のフラクタル次数は1.6、重量平均粒径は250μmであった。吸水性重合体(E6)及び(E6)を用いて作成した吸収性物品の性能評価結果を表1に示す。

【0137】

【表1】

※数が大きい比較例3及び4に比べ、発塵度及びSDMEドライネスは同等以上であり、かつ加圧下の吸収性能(初期吸収量及び吸収倍率)が優れている。

【0139】

【発明の効果】本発明の吸水性重合体は、吸水性樹脂にとって必要不可欠な加圧下吸収性能を維持したままドライネスに極めて優れた効果を発揮するものである。さらに発塵性の点においても優れた効果を発揮する。

フロントページの続き

(51) Int.C1.7

識別記号

F I

テーマコード(参考)

A 61 F 13/53

A 61 F 13/18

307 B

C 08 K 5/00

A 41 B 13/02

D

C 08 L 101/00

F ターム(参考) 3B029 BA17

4C003 AA24

4J002 BB21X BG01W CH01X CP03X

CP18X GB00